

El ácido húmico

Por JOSE LUBERTINO

CAPITULO I

« El humus es una de las grandes incógnitas de la agricultura ».

M. BERTHELOT.

Reseña histórica sobre los conocimientos de la materia húmica

El estudio del humus ofrece un campo de amplios horizontes en el que fácilmente puede el hombre investigador y estudioso, internarse, seguro de hallarse ante un mundo nuevo, con renovadas incógnitas a medida que su ciencia profundice y desenrede la tupida trama que este complejo le irá ofreciendo, a punto tal, que no existe aún quien haya sondeado el tema, hasta barrer en absoluto todas las incógnitas que aún sugiere.

No sólo bajo el punto de vista agronómico en cuyo sentido contamos con importantes publicaciones, sino también por otras rutas, marcadas por las propiedades y aplicaciones que el humus nos pone de manifiesto, existen interesantes estudios, y desde el investigador que explica su papel en el estudio del suelo agrícola, hasta el que lo estudia como combustible (1) o el que lo propone como medio de conservar el azúcar o productos análogos en la fermentación alcohólica y en la producción de levaduras (2), los trabajos que le mencionan son numerosísimos.

Si hasta ha sido estudiado y propuesto como medio de defensa

(1) ERDMANN E., *Fuentes de brea en las lignitas de la Turingia*, Sajonia. Halle Z. Angew. Chem. 34. Ansatzteil 309-314. 1921 en Chemical Abstracts.

(2) VASSEUX A., *Substancias húmicas como alimentos para los vegetales, hongos, bacterias, levaduras, mohos, mucedos y otros organismos*. U. S. 1-344-472. 1924 en Chemical Abstracts.

contra los gases asfixiantes en las guerras (3) y quien no conforme con todo esto, ha descubierto propiedades excelentes para su aplicación a la industria del papel en uno de los componentes del humus: el ácido húmico.

Efectivamente, en un trabajo realizado en Rusia (4) se demuestra que el adelanto experimentado en el perfeccionamiento del encolado de los papeles durante la primavera se debe a la presencia de compuestos húmicos en el agua, los que habrían actuado como coloides protectores semejantes a la cola y al almidón.

A. F. Roscher en un interesante trabajo (5) indica que la presencia del ácido húmico contenido en la arena, reduce la resistencia del cemento portland.

Como podrá verse, la cantidad de investigadores que han abordado este tema, es incalculable.

Las primeras investigaciones sobre humus y ácido húmico, comienzan simultáneamente con el estudio del suelo arable.

Aristóteles, ya en el año 360 a. d. J. C. admitía que cada una de las sustancias que están en el árbol deben existir en la tierra.

Lord Bacon, creía que el agua formaba el principal alimento de las plantas, siendo la finalidad del suelo servirle de sostén y protegerlo contra los calores y fríos excesivos. Pensaba también que cada planta sacaba del suelo un « jugo particular » para su subsistencia, quedando el suelo más pobre para esa planta dada y sus semejantes, mientras no así para otras plantas.

Qué lejos nos hallamos de la época en que los agrónomos, químicos y biólogos, veían en el humus un producto orgánico que proviniendo de la descomposición de los vegetales, debía a su vez servir para alimentar a otros vegetales superiores y que la fertilidad de un suelo, era tanto mayor, cuanto mayor abundancia en humus contuviera!

Tal tendencia científica, bautizada « teoría del humus » fué sostenida en épocas muy antiguas y recién en el año 1563 Bernardo de Palissy al estudiar las « fuerzas vegetativas » que, según él, eran

(3) DU BELLAY, GRIFFON y HORDARD. *Propiedades químicas del humus y su utilización para la protección de los combatientes contra los gases asfixiantes*. 1920, en Chemical Abstracts.

(4) BUMAZHNAIA A. K., *Ácido húmico para el encolado*. Promyshlenost II-Nº 1, 118. Rusia 1923, en Chemical Abstracts.

(5) ROSCHER A. F., *Cemento fundido y arenas conteniendo ácidos húmicos*. Teknisk. Ukeblad; Rev. Mat. Constr. Trav. Pub. 197, 33-5 1926, en Chemical Abstracts.

la causa principal de la absorción de los abonos por la planta, y el poder fertilizante de aquellas, admite la suposición de que en esta nutrición, juega un importante papel la « presencia de una sal » y que los vegetales al absorberla evolucionan desarrollando sus tejidos.

Nada se podría decir mejor, ni es posible de aquella época encontrar un pensamiento que se le asemeje.

Estas concepciones que surgen, evolucionan y mueren a la manera de las obras cósmicas, en el seno de la ciencia tan pródiga y tan fecunda como el universo mismo; sufren un cambio notable cuando Lavoisier introduce en el laboratorio la balanza, tornando las investigaciones más metódicas y perfectas.

En los alrededores del 1625, Van Helmont (6) médico y alquimista, realizó la siguiente experiencia: pesó 200 libras de tierra previamente desecada y en ella plantó una estaca de álamo cuyo peso era de 5 libras. Colocó todo al abrigo de una cobertura y le proporcionó agua, diariamente en forma de lluvia.

La experiencia tardó 5 años, pasados los cuales, extrajo la planta y comprobó que pesaba 154 libras. Deseccó la tierra y verificó que apenas había disminuído dos onzas.

En virtud de dicha experiencia sacó en conclusión que las 149 libras que la planta había adquirido provenían del agua.

Si se hace abstracción de los errores fundamentales que escaparon a la atención de Van Helmont, dada la época de la experiencia, ella es de una elocuencia única, capaz de derribar en forma convincente la teoría Aristotélica.

También Glauber, hacia el 1650 emitió la hipótesis que el salitre era el principio esencial de la vegetación.

No obstante este paso hacia la teoría mineral, las ideas de Palisy, Van Helmont, Glauber y otros, cayeron en el vacío por la incomprensión de sus contemporáneos y recién muchísimos años después, la teoría mineral fué formulada por el célebre Liebig.

A fines del siglo XVIII, Wallerius, 1761 (7), Vauquelin 1797 (8), Jamesson, 1798 (9), comienzan a ocuparse de la substan-

(6) VON SACHS JULIUS, *Histoire de la Botanique*, París 1892.

(7) WALLERIUS J. G., *Agriculturae fundamenta chemica* (spez. S. 140-152., De Humo), Diss., Upsala 1761.

(8) VAUQUELIN L. N., *Sur une maladie des arbres qui attaque spécialement l'Orme et qui est analogue à un ulcère* (Ann. de Chim. 21, 39-47, 1797).

(9) JAMESON R., *An Outline of the mineralogy of the Shetland Islands*, Edimburg 1798.

cia húmica, acerca de la cual Wallerius escribe en latín un trabajo producto de sus observaciones experimentales en el que refiriéndose al humus dice: « Humus es tierra, disuelta, las más de las veces de color negruzco, hechada en el agua se extiende mucho, haciéndose esponjosa, una vez seca, se comprime y puede pulverizarse ».

Este mismo autor más adelante agrega: « de esto deducimos que el humus procede de la descomposición de vegetales, y que tiene gran influencia para promover la vegetación o trayendo y reteniendo las substancias gaseosas que existen en el aire ».

Sin embargo, si los notables principios de Lavoisier hubieran sido conocidos en el año 1792, en que el ilustre químico los escribiera, una reacción inmediata habrían experimentado las ideas de entonces y hacia un rumbo más seguro y provechoso, se habrían encaminado los trabajos respecto al tema que nos ocupa.

Las necesidades de las plantas y el estrecho círculo que la vida y la muerte forman en el proceso evolutivo de los seres, estaba expresado por Lavoisier en su conferencia inédita hasta el año 1860, y en la que comenzaba así: « Los vegetales, toman del aire que les rodea, del agua y en general del reino mineral las materias necesarias para su organización ».

« Los animales se nutren de vegetales o de animales que a su vez se han nutrido con vegetales, de manera que las materias que los forman en último término proceden siempre del aire y del reino mineral. Por último la fermentación, la putrefacción y la combustión, devuelven perfectamente al aire de la atmósfera y al reino mineral, los principios que los vegetales y animales antes les tomaron » (10).

En la ignorancia de estos principios, el problema de la nutrición de las plantas y del papel del humus en la agricultura oscila entre dudas de toda índole y las investigaciones que en los alrededores del año 1798, surgen por obra de Jamesson y otros no conducen a mayores progresos.

El sabio ginebrino Th. de Saussure, 1804 (11), a pesar de conceder cierta importancia a la presencia de materias minerales en el suelo era un ferviente partidario de la « Teoría del humus », decía: « Yo entiendo por el nombre de mantillo vegetal, esa substancia

(10) GRANDEAU L., *Chimie et physiologie appliquées à l'Agriculture et à la sylviculture*. Paris 1879.

(11) SAUSSURE TH. DE, *Recherches chimiques sur la végétation*. Paris, An. XII 1804.

negra donde los vegetales muertos se recuperan, mientras están expuestos a la acción combinada del gas oxígeno en el agua ».

Sin embargo en el prefacio de su mismo trabajo, afirma: « Mis investigaciones me conducen a enseñar que el aire y el agua contribuyen más a la formación de la substancia seca de las plantas que crecen en un suelo fértil, que la materia misma del mantillo que absorben en disolución en el agua por sus raíces ».

Tanto Saussure como sus contemporáneos asignan a las sales minerales una importancia de un orden secundario: Thaer, 1808 ⁽¹²⁾ y H. Davy, 1814 ⁽¹³⁾ las consideran como indiferentes y a veces hasta como perjudiciales.

El papel indispensable que concedían al humus los agrónomos de aquella época, indujo a investigar el origen del mismo.

Es así que en la primera mitad del siglo XIX surgen: Klaproth, 1804 ⁽¹⁴⁾ Saussure 1804, Einhof 1805, Berzelius 1806 a 1839, Proust L. 1807 ⁽¹⁵⁾, Thaer A. 1808, Thomson 1809, Pontin M. 1813, Davy 1815, John J. F. 1817 ⁽¹⁶⁾, Bracannot 1819, Bergsma 1821 ⁽¹⁷⁾, Doberner 1822, Boullay 1830 ⁽¹⁸⁾, Bouchardat 1835 ⁽¹⁹⁾, Erember 1831-1918, Malagutti 1836, Svanlery L. F. 1836 ⁽²⁰⁾, Sprengel C. 1837, Wiegmann A. F. 1837, Schubler G. 1838 ⁽²¹⁾, Mulder G. J. 1839, Peligot E. 1839 ⁽²²⁾, Stein W. 1839 ⁽²³⁾. Toda esta legión de inves-

(12) THAER, Albrecht, *Grundriss der Chemie für Landwirthe I*, Berlín 1808.

(13) DAVY H., *Elements of agricultural chemistry*, London 1813.

(14) KLAPROTH O. M. R., *Chemische Untersuchung eines gummiigen Pflanzensaftes vom Stamm einer Ulme*, (Gehlen's neues allgem Journ. d. Chem. 4, 329-331, 1804).

(15) PROUST L., *Tatsachen zur Geschichte der Steinkohlen*, (Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. (3 Ser.) 3, 349-375, 1807).

(16) JOHN J. F., *Handwörterbuch der Chemie I. Art. Dummerde* (Leipzig und Altenburg 1817).

(17) BERGSMAS, *Responsio ad questionem in academ. Groningiana propositam*, Groningae 1821.

(18) BOULLAY P., *Dissertation sur l'Ulmine (acide ulmique) et sur l'Acide azuulmique*, Thèse, Paris 1830.

(19) BOUCHARDAT, *Recherches sur les sucres et mélasses*, (Journ. de Pharm. 21, 627, 1835).

(20) SVANBERG L. F., *Undersökning af Cathecusuran och några ännan, som på dess bekostnad bildas sig*, (K. Svenska Vet. Akad. i Stockholm Handl. 1835, 282-293; Pogg. Ann. d. Phys. 39, 161-173, 1836).

(21) SCHUBLER G., *Grundsätze der Agrikulturchemie*, Leipzig 1839, 2. Aufl 1838.

(22) PELIGOT E., *Recherches sur la nature et les propriétés chimiques des sucres*, (Ann. de chim. et de phys. 67, 113-117, 1838).

(23) STEIN W., *Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit Basen und ihr Verhalten gegen Säuren in Beziehung auf Peligot's Arbeiten*, (Liebig's Ann. d. Pharm. 30, 62-86, 1839).

tigadores dedican a la substancia húmica gran preferencia, llegando a producir, algunos, obras de incalculable valor.

Empero, la idea errónea que primó por muchos años, aún hasta el 1850, en el espíritu de los agrónomos más eminentes como Thaer, Mathieu de Dombasle y otros de considerar a « los animales en la explotación agrícola como un mal necesario » (23), no es ajena a la desorientación que reinaba entre los investigadores de entonces.

No obstante, la « pesada carga para la agricultura » cuya utilidad se debía únicamente al humus producido por su estiércol, motivó una acentuada tendencia hacia el estudio y empleo de los abonos químicos, gracias a la aparición en el escenario científico del genio de Liebig.

Hacia el año 1823, aparece Brongniart emitiendo su teoría fundada en que « el humus no pudo ser anterior en su origen a los vegetales » y expresando la forma en que el gas carbónico inmovilizándose en la hulla facilitó la expansión del oxígeno, agente de primer orden en el proceso de la descomposición orgánica.

Su exposición no contrivió los ánimos, pues no es el principio sujeto a dudas, sino la firmeza de declaraciones nuevas y bien sostenidas aún cuando encierren ciertos puntos oscuros, lo que descorre los espesos velos de la duda y muestra un campo nuevo, amplio y exuberante de motivos de interés e investigación.

Esta renovación científica que revoluciona los espíritus llevando lentamente por su influjo a una transformación de las ideas, fué provocada por Liebig en el año 1840 con la exposición de su famosa teoría mineral.

« La naturaleza inorgánica es exclusivamente, la primera fuente de alimentación de los vegetales » afirma Liebig (25) haciendo ver en el curso de sus explicaciones, como los elementos que la planta absorbe, se hallan en el aire y en el suelo y son exclusivamente de origen mineral, siendo la presencia de todos ellos de capital importancia para el desarrollo de la planta.

Para Liebig, la parte orgánica de un suelo no tiene otra importancia que aquella de ser susceptible de descomposiciones, capaces de producir elementos minerales útiles a la planta, de modo que la absorción del humus se efectúa indirectamente por los vegetales.

(24) SANSON ANDRÉS. *Tratado de Zootecnia*. T. I. Buenos Aires 1899.

(25) LIEBIG, J. v., *Organische, Chemie angewandt auf aprikultur und Physiologie*, Braunschweig 1840; London 1840. Siehe auch Ann. d. Chem. u. Pharm. 34, 332-345, 1840.

Einhof ⁽²⁶⁾ y Thaer, han explicado, aunque en forma confusa, la formación de humus y el pasaje del humus dulce al humus ácido que se encuentra únicamente en los lugares donde faltan las bases.

Thomson 1809 ⁽²⁷⁾, dió el nombre de « ulmin » para designar la materia de la corteza del *Ulmus Nigra*, pero esta denominación, pasó poco a poco a muchas otras substancias parecidas que podían ser extraídas de los suelos, con álcali.

A. F. Wiegman 1837 ⁽²⁸⁾, efectúa en los años 1820 al 1821 ciertas experiencias con tierras turbosas, analizando sus características y propiedades y sacando como conclusión que podían identificarse los nombres de turba, ulmin y ácido húmico, lo cual es inadmisibles, pues bajo tal denominación de ulmin, designanse ciertos cuerpos poco investigados que tan sólo tienen un pequeño parecido.

El nombre de ácido húmico fué dado por primera vez por J. W. Doberiner 1822 ⁽²⁹⁾.

Sprengel C., 1837 ⁽³⁰⁾ y G. Mulder, 1832-1862 ⁽³¹⁾, tienen también interesantes investigaciones. Al ocuparse del ácido húmico y salvo algunos errores, tiene el primero de estos investigadores un trabajo muy interesante, basado en experiencias y observaciones personales.

Las soluciones que Sprengel obtiene son tan solo coloidales, lo mismo que muchas obtenidas posteriormente del ácido húmico, de modo que supuso que el ácido húmico disuelto en agua caliente no puede separarse de ella, si no se emplea la congelación o la electrólisis.

A esta dificultad en separarse del agua le reconoce Sprengel gran importancia; « respecto a aquellas plantas cuyo crecimiento es favorecido por el ácido húmico, pues si se separase de ella fácilmente, todo cambio de temperatura del suelo, ejercería una influencia dañosa en la nutrición del vegetal ».

(26) EINHOFF H., *Einige Bemerkungen über die Dummerde*. (Gehlen's neues allgein Journ. d. Chem. 6, 373-392, 1805).

(27) THOMSON TH., *System of Chemistry. Nur die französische Uebersetzung*. Paris 1809, war mir zugänglich; v. S. enthält die Untersuchungen über Ulmin usw.

(28) WIEGMANN A. F., *Ueber die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes usw.* Braunschweig 1837.

(29) DOBEREINER J. W., *Zur pneumatischen Chemie III. Zur pneumatischen Phytochemie* (Jena 1822). Spez. S. 64-72.

(30) SPRENGEL C., *Ueber Pflanzenhumus, Humussäure und humussäure Salze*. (Kastner's Arch. F. d. ges. Naturl. 8, 145-220 Nürnberg, 1826).

(31) MULDER G. J., *Ueber die Harze des Torfes*, I und II. (Journ. f. prakt. Chem. 15, 495-497, 1839; 17, 444-453, 1839).

Tal opinión nos hace ver que Sprengel, como los partidarios de la « teoría del humus » suponía que éste era la verdadera materia nutritiva del vegetal.

Sin embargo y en esa misma obra, Sprengel agrega un poco más adelante: « no hay que dar demasiada importancia al humus en la nutrición del vegetal, pues muchos ejemplos demostrarían que la planta, vegeta igual en terrenos sin indicios de humus ».

A Sprengel, se deben los primeros análisis completos de ácido húmico y sus métodos analíticos en sus principales rasgos son los más usados.

El ilustre químico Berzelius 1806-1839 ⁽³²⁾, que dedicó cincuenta años de su vida a los estudios científicos ocupándose del humus y sus compuestos en gran parte de ellos, descubrió en 1806, época de su juventud en Adolfsberg y Porla una substancia pardo amarillenta con cuyo estudio perfeccionado, observa que se trata de ácido húmico, dándolo a conocer como tal en 1832-33.

En su obra hace notar Berzelius, como persistió el error de confundir y de igualar el ácido húmico con otras substancias que no eran de su condición y pone de manifiesto errores al respecto como los de A. F. Wiegman, que ya hemos citado, y otros.

En la obra « Enseñanza de química », aún cuando no emplea términos ni definiciones modernas, ofrece un trabajo bastante perfecto y de gran importancia para las obras sucesivas, llegando a ofrecer « a prueba » una fórmula para el ácido húmico: $C_{32}H_{32}O_{16}$.

Bracannot 1819 ⁽³³⁾ estudia la transformación de los hidratos de carbono, en géneros humíferos por la acción de ácidos y bases.

(32) BERZELIUS J. J., *Undersökning af Adolfsbergs Brunnvatten. Undersökning af Porla kallvatten* (Berzelius' och Hisinger's Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi I, 124-155, Stockholm 1806).

— *Ulmín*. (Thomson's Annals of Philosophy 2, 314, 1813).

— *Ueber die öligen und harzigen Produkte der trockenen Destillation des Holzes*. (Ann. d. Phys. u. Chem. 89, 78-101 1828).

— *Larobok i organiska kemien II* (Stockholm 1828) 1122, 1144.

— *Undersökning af vattnet i Porla källa*. (Kgl. Svenska Vet. Akad. i Stockholm Handl. 1833, 18-92, 1834; Ann. d. Phys. u. Chem. 105, 3-44, 238 bis 274, 1833; Ann. de Phys. et de Chim. 54, 219-23, 1833).

— *Lehrbuch der Chemie*, 3. Aufl., übersetzt von Wöhler, 8, 11-16, 384 bis 431 (Dresden u Leipzig 1839), auch in den anderen Auflagen, sowie anderswo in seinen Schriften.

(33) BRACANNOT H., *Sur la conversion du corps ligneux en gomme, en sucre, et en un acide d'une nature particulière, par le moyen de l'acide sulfurique; conversion de la même substance ligneuse en ulmine par la potasse* (Ann. de chim. et de phys. 12, 172-195, 1819)

Malaguti 1835 ⁽³⁴⁾ haciendo actuar ácido sobre azúcar, obtiene un producto parecido al ácido húmico, que Berthelot y André, 1886 a 1905 ⁽³⁵⁾, completan más tarde.

Mulder 1839 ⁽³⁶⁾ en su libro «La tecla de la química del suelo» establece las diferencias entre los ácidos húmicos naturales y artificiales fundándose en la solubilidad que ofrecen en parte los primeros respecto al sulfato y acetato de calcio.

Bottomley 1915 ⁽³⁷⁾, en cambio, con métodos más perfectos, cree haber hallado que los ácidos húmicos obtenidos de mantillo y de azúcar poseen análogas propiedades. Sobre estas analogías o diferencias nos ocuparemos detenidamente en otro capítulo.

Los trabajos del químico ruso Hermann 1842-1891 ⁽³⁸⁾, consignan

(34) MALAGUTI. *Action des acides étendus sur le sucre de canne*. (Journ. de Pharm. 21, 443-57, 1835; Ann. de chim. et de phys. 59, 407-23 1835).

(35) I. BERTHELOT et G. ANDRÉ. *Sur les principes azotés de la terre végétale* (Compt. rend. 103, 1101-1104, 1886).

— II. *Faites pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale*. (Compt. rend. 112, 189-197, 1891).

— III. *Recherches sur les substances humiques*. (Compt. rend. 112, 916 bis, 922, 1891; Ann. de chim. et de phys. (6) 25, 364-403, 1892).

— IV. *Recherches colorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre*. (Ann. de chim. et de physique (6) 25, 403 bis 420, 1892).

— V. *Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale*. (Compt. rend. 114, 41-43, 1892; Ann. de chim. et de phys. (6) 25, 420 bis 423, 1892).

— VI. *Sur le pouvoir absorbant de la terre et sur la fixation des sels ammoniacaux, et des phosphates par l'acide humique*. (Ann. de chim. et de phys. (6) 27, 196-202, 1892).

— VII. *Sur les matières organiques constitutives du sol végétal*. (Compt. rend. 116, 666-672, 1893).

— VIII. *Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique*. (Compt. rend. 123, 567-580, 1896).

— IX. *Chimie végétale et agricole* I-IV. (Paris 1899).

— X. *Recherches sur les composés alcalins insolubles formés par les substances humiques d'origine organique et leur rôle en physiologie végétale et en agriculture*. (Compt. rend. 141, 433-455, 1905).

(36) MULDER G. J., *Ueber die Harze des Torfes*, I und II. Journ. f. prakt. Chem. 16, 495-497, 1839; 17, 444-453, 1839.

(37) BOTTOMLEY W. B., *The formation of Humic Bodies from Organic Substances*. Biochem. Journ. 9, 260-268, 1915.

(38) HERMANN R., *Untersuchungen über den Moder*. Journ. f. prakt. Chem. 22, 65-81; 23, 375-386, 1841; 25, 189-206, 1842.

— II. *Untersuchungen über die Fäulnis des Holzes*. Journ. f. prakt. Chem. 27, 165-177, 1842.

— III. *Remerkungen zu Mulder's Untersuchungen über Modersubstanzen und Ackererde*. Journ. f. prakt. Chem. 34, 156-163, 1845.

un sistema especial sobre los géneros humíferos; en el cual figuran doce variedades, con fórmulas desde $C_{12}H_6O_7$ hasta $C_{70}H_{70}O_{28}N_7$.

Stahelin 1844 ⁽³⁹⁾, Grisebach 1846 ⁽⁴⁰⁾, Lesquereux 1847 ⁽⁴¹⁾, Schubert F. 1848 ⁽⁴²⁾, Soubeiran E. 1850 ⁽⁴³⁾, Bousingault 1851 ⁽⁴⁴⁾, Gmelin L., Von K. Krut 1854 ⁽⁴⁵⁾, Thenard 1857 ⁽⁴⁶⁾, Risler 1858 ⁽⁴⁷⁾, Rühlmann 1858 ⁽⁴⁸⁾, Knop y Senft F. 1862 ⁽⁴⁹⁾, Websky G. 1864 ⁽⁵⁰⁾, Seilern V. 1865 ⁽⁵¹⁾ Stapff 1866, Lefort 1866 ⁽⁵²⁾, Warrington 1868 ⁽⁵³⁾, han producido trabajos de gran interés.

Detner 1871 ⁽⁵⁴⁾ cree solamente en la existencia de un solo ácido

(39) STAHELIN C. u. J. HOFSTETTER, *Chemische Untersuchung einiger Riden Liebig's*. Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 63-80, 1844.

(40) GRISEBACH A., *Ueber die Bildung des Torfes in den Emsmooren*. Göttingen 1846.

(41) LESQUEREUX L., *Quelques recherches sur les marais tourbeux en général*. Neuchâtel 1844. Deutsche Uebersetzung 1847.

(42) SCHUBERT F., *Handbuch der Forstchemie*. Leipzig 1848.

(43) SOUBEIRAN E., *Ueber den Humus und die Wirkung des Düngers bei der Ernährung der Pflanzen*. Journ. f. prakt. Chem. 50, 291-305, 415. bis 431, 1850.

(44) BOUSINGAULT J. B., *Economie rurale considérée dans ses rapports avec la chimie, la physique et la météorologie*. Paris 1851.

(45) MELIN E. y SVEN ODEN, *Kolorimetrische Untersuchungen über Humus und Humifizierung*. Sveriges geol. unders. årsbok 10, 1916; Nr. 4, Stockholm 1917.

(46) THENARD B., *Note sur la matière riche du fumier de ferme*. Compt. rend. 44, 980-984, 1857.

— II. *Memoire sur la transformation spontanée des nitrates en acide fumique dans les sols arables*. Compt. rend. 52, 792-796, 1861.

— III. *Observations a l'occasion de la communication de M. Cl. Bernard*. Compt. rend. 83, 375-377, 1876.

(47) RISLER, *Mémoire sur l'humus*. Arch. d. scienc. de bibliothèque de Genève Avril 1858.

(48) RÜHLMANN, *Ueber Verfahrensarten, den natürlichen Torf zu verdichten und zu verbessern*. Journ. f. Landw. 6, (N. F. I.) 42-49, 83-105, 459 bis 483, 1858.

(49) KNOP W. und W. WOLF, *Ueber das Vorkommen und Verhalten des Ammoniaks in der Ackererde, III*. Landw. Versuchsst. 4, 67-89, 1862.

— II. *Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Baumann über Ammoniakbestimmung in Boden*. Landw. Versuchsst. 33, 435-445, 1887.

(50) WEBSKY J., *Beiträge zur Erkenntnis der Zusammensetzung und Bildung des Torfes*. Journ. f. prakt. Chem. 92, 65-96, 1864.

(51) SEILERN v., *Die Pflanzenernährungslehre*. München 1865.

(52) LEFORT J., *Etude pour servir a l'histoire chimique de l'humus*. Compt. rend. 64, 1235, 1867; Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 669, 1867.

(53) WARRINGTON R., *Some recent researches on the nature of the nitrogenous organic matter of soils*. Chem. News 55, 27-28, 1887.

(54) DETNER W., *Die natürlichen Humuskörper des Bodens und ihre landwirtschaftliche Bedeutung*. Landw. Versuchsst. 14, 248-300, 1871.

— II. *Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Allgemeinen landwirtschaftlichen Bodenkunde*. Leipzig u. Heidelberg 1876 spez. S. 421-443.

— III. *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*. Breslau 1883.

húmico, para el cual da la siguiente fórmula: $C_{60}H_{54}O_{27}$, habiendo conseguido reducir la proporción del nitrógeno que dicho ácido contiene. Como Senft 1862 (55) asigna un valor secundario a ese contenido en nitrógeno, ambos creen que el nitrógeno está unido al ácido en su mayor parte por el amoníaco.

Siguiendo el orden cronológico de los investigadores que se dedican al estudio del humus a fines del siglo XIX tenemos: Grandeau L. 1872-1897 (56) á Friedburg L. H. 1872 (57); Wolf W. 1873 (58); Fittbogen J. 1874 (59); Lettenmayer Th. 1874 (60); Mercadante 1874 (61); Schloesing Th. 1874 (62); Eichhorn 1875 (63); Grote A. 1875 (64); Truchot P. 1875 (65); Biedermann E. 1876 (66);

(55) SENFT F., *Die Humus, Marsch, Torf und Limonitbildungen usw.*, Leipzig 1862.

(56) GRANDEAU L., *Recherches sur le rôle des matières organiques dans les phénomènes de la nutrition des plantes*, Nancy 1872 Vgl. auch: Journ. de Pharm. et de Chim. (4), 16, 81 1872, Compt. rend. 72, 988-991, 1872.

— II. *Recherches experimentales sur le rôle des matières organiques du sol dans la nutrition des plantes*, (Annales de la station agronomique de l'Est, 1, 224-352, 1878).

— III. *Traité d'analyse des matières agricoles*, Paris 2 Aufl 1883, 3 Aufl 1897.

(57) FRIEDBURG L. H., *Mitteilung über die erste belgische Versuchsstation*, Landw. Versuchsst. 15, 465-468, 1872.

(58) WOLF W., *Naturwissenschaftliche Untersuchungen einiger Ackererden Sachsens*, (Landw. Jahrb. 2, 373-419, 1873).

(59) FITTBOGEN J., *Ueber die Veränderungen, welche der in organischer Verbindung enthaltene stikstoff des Moorbodens unter dem Einflusse verschiedener, als Düngungs- und Meliorationsmittel gebräuchlicher Substanzen erfährt*, Landw. Jahrb. 3, 109-120, 1874.

(60) LETTENMAYER, TH. y C. LIEBERMANN, *Eigentümliches Vorkommen von Huminsäure*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 7, 408, 1874.

(61) MERCADANTE, *Sul comportamento dell'acido tannico nello strato coltivabile*, (Gazz. Chim. italiana 4, 484-486, 1874).

(62) SCHLOESING TH., *Détermination de l'argile dans la terre arable*, Compt. rend. 78, 1276-1279, 1874.

(63) EICHORN, *Einige Beiträge zu den Absorptionsercheinungen in den Ackererden*, Landw. Jahrb. 4, 1-31, 1875.

(64) GROTE A. v., y B. TOLLENS, *Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure*, Liebig's Ann. d. Chem. 175, 181, bis 204, 1875.

(65) TRUCHOT P., *Sur la fixation de l'azote atmosphérique dans les sols*, Compt. rend. 81, 945-947, 1875.

(66) BIEDERMANN E., *Ortstein und Raseneisenstein*, (Zeitschr. f. Forst und Jagdwesen 8, 84, 1876).

Nageli C. 1877 ⁽⁶⁷⁾; Pagel A. 1877 ⁽⁶⁸⁾; Rithausen 1877 ⁽⁶⁹⁾; Conrad M. 1878-1886 ⁽⁷⁰⁾; Schwarz 1879 ⁽⁷¹⁾; Thieghem Ph. van, 1879 ⁽⁷²⁾; Julien, Alexis A. 1880 ⁽⁷³⁾; Millot A. 1880 ⁽⁷⁴⁾; Sievers M. 1880 ⁽⁷⁵⁾; Bevan E. J. y C. F. Cross 1881 ⁽⁷⁶⁾; Cronquist A. W. 1881 ⁽⁷⁷⁾; Darwin Ch. 1881 ⁽⁷⁸⁾; Pitsch O. 1881 ⁽⁷⁹⁾; Prevost E. W. 1881 ⁽⁸⁰⁾; Smith O. C. 1881 ⁽⁸¹⁾; Sestini F. 1881-1902

(67) NAGELI C. v., *Die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu den Infektionskrankheiten und zur Gesundheitspflege*. München, 1877.

(68) PAGEL A., *Moorerde im Kontakt mit atmosphärischer Luft*. Pharm. Centralhalle 18, 306, 1877. Landw. Jahrb. (1) 6, 356, 1877.

(69) RITTHAUSEN., *Ueber hohe Gehalte an Stickstoff in Torfböden und humusreichen Mergeln und über die Bedeutung einiger Huminsäuresalze für die Ammoniakabsorption* (Füßling's landw. Ztg 26, 161-167, 1877)

(70) CONRAD M., *Ueber Azetopropionsäure und ihre Identität mit Laevulinsäure* (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, 2177-2179, 1878.

— I. und M. GUTHEZFIT., *Ueber die Zersetzung des Zuckers durch Erhitzen mit verdünnten Säuren*. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, 439-444, 1885.

— III., *Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen*. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 19, 2844-2850, 1886).

(71) SCHWAZ, RITTER A. v., *Beiträge zur Kenntnis des Moorbodens*. Landw. Versuchsst. in Wien 1879, ref. in. Biederm. Centralbl. f. Agriculturchem. 8, 84-93, 1879.

(72) TIEGHEM PH. VAN., *Sur le ferment butyrique à l'époque de la houille*. (Compt. rend. 89, 1102-1104, 1879).

(73) JULIEN, ALEXIS A., *On the Geological Action of the Humus Acids* (Proc. of the Amer. Assoc. for the Advancement of Science 28, 311-410, 1880).

(74) MILLOT A., *Synthèse des matières ulmiques*. (Bull. soc. chim. (2) 33, 262, 1880).

(75) SIEVERS M. v., *Ueber den Stickstoffgehalt des Torfbodens*. (Landw. Versuchsst. 24, 183-210, 1880).

(76) BEVAN E. J. und C. F. CROSS, *Cellulose and Coal*. (Chem. News. 44, 185-186, 1881).

(77) CRONQUIST A. W., *Om sjömmåsfyndigheten i Kolsnaren, Fåren och Hörsjön i Södermanlands län*. (Geol. För. i Stockholm Förh 5, 402-414, 1881).

(78) DARWIN CH., *The formation of vegetable mould through the actions of worms*, London 1881.

(79) FITSCH O., *Untersuchungen über die dem Boden durch Alkalien entziehbaren Huminstoffe*. (Landw. Versuchsst 26, 1-49, 1881).

(80) PREVOST E. W., *On the Action of Humic on Atmospheric Nitrogen*. (Chem. News. 43, 217, 1881; Journ. Chem. Soc. 39, 370-374, 1881).

(81) SMITH O. C., *Vorschlag zur Modifizierung der offiziellen Methode zur Bestimmung von Humus*. Journ. of Ind. and Engin Chem. 5, 35-37, 1913.

(⁸²); Tuxen F. C. A. 1882 (⁸³); Fleischer M. 1883 (⁸⁴); Grouven 1883 (⁸⁵); Hartley 1883 (⁸⁶); Kibling R. 1883 (⁸⁷); Bartoli 1885 (⁸⁸); Tanret C. 1885 (⁸⁹); Terreil F. 1885; Loges G. 1886; Ramann E. 1886; Sostegni E. 1886 (⁹⁰); Dumont 1887 (⁹¹); Muller P. E. 1887 (⁹²); Tollens B. 1887; Udransky L. 1887 (⁹³); Warington R. 1887.

Bauman 1887 (⁹⁴) a pesar de reconocer en los análisis de Detmer, concordancia con los análisis efectuados más tarde por Mary Cunnighan, Doré C. Malagutti, Sestini, Fruch, Hoppe Seyler, Conrad y Guthzeit y otros, afirma que en el caso de Detmer se trata de un producto artificial, pues la solución de ese ácido húmico no tiene ningún parecido con los demás.

(82) SESTINI F., *Delle materie umiche che si ottengono dagli zuccheri per l'azione degli acidi*. (Gazz. chim. italiana, 10, 121-136, 1880).

— I. *Dell'acido sacculmino*. (Gazz. chim ital 10, 240-245, 1880).

— II. *Ueber die Zusammensetzung der Uminverbindungen*. Landw. Versuchsst 27, 163-175, 1882.

— III. *Der die Humussäure im Erdreich und Torfe begleitende Stickstoffgehalt*. Landw. Versuchsst. 51, 153-158, 1899.

— IV. *Untersuchungen und Bemerkungen über die Huminsubstanzen*. L'Orosi 24, 289-299, 1901 nach Chem. Zentrabl. 1902 (1) 182.

(83) TUXEN C. F. A., *Die Theorie Grandeau's über die Fruchtbarkeit des Erdbodens, auf verschiedene Erböden, mit besonderer Rücksicht auf eine Beurteilung des Erdbodens, angewandt*. Landw. Versuchsst 27, 114-121, 1882.

(84) FLEISCHER M., *Untersuchungen über das Verhalten schwerlöslicher Phosphate im Moorboden und gegen einige schwache Lösungsmittel*. Landw. Jahrb. 12, 129, 1883.

(85) GROUVEN H., *Die chemische Konstitution der Moore*. (Fuhling's Landw. Ztg. 32, 301-306, 1883).

(86) HARTLEY W. N., *Selbstreinigung von Moorwässern*. (Chem. Ztg. 7, 750, 1883; Bied. Zentrabl. f. Agrikulturchem. 1883, 433).

(87) KIBLING R., *Ueber den Einfluss, welchen gewisse Salze auf das Aufschließungsvermögen gewisser Moorbildungen ausüben*. Landw. Jahrb. 12, 192, 1883.

(88) BARTOLI A., und G. PAPASOGGI, *Sull'ossidazione dei carboni di diversa specie per via degli ipocloriti alcalini e sui prodotti di tali ossidazioni*. Gazz. Chim ital. 15 446-459, 1885.

(89) TANRET C., *Alcaloides produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose*. Compt. rend. 100, 1540-1543, 1885.

(90) SOSTEGNI, *Einige Untersuchungen über die aus Torf gewonnenen Humuskörper*. Landw. Versuchsstat, 32, 9, 1885.

(91) DUMONT F., *Sur la dialyse des humates alcalins*. Compt. rend. 124, 1051 bis 1053, 1897.

(92) MULLER P. E., *Studien über die natürlichen Humusformen*. Berlin 1887.

(93) UDRANSKY L. V., *Ueber die Beziehung einiger in dem Harn bereits vorgebildeten oder daraus durch einfache Prozeduren darstellbaren Farbstoffe zu den Huminsubstanzen*. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 537-560, 1887).

(94) BAUMANN A., *Ueber die Bestimmung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffs usw.* Landw. Versuchsst. 33, 247-303, 1886; 34, 259 bis 276, 1887.

Las investigaciones realizadas en el siglo XIX se cierran con los trabajos de Bemmelen 1888; Eggertz 1888; Muntz A. 1888 ⁽⁹⁵⁾; Post H. ⁽⁹⁶⁾; Sachsse, R. 1888; Winogradsky S. 1888; Hebert ⁽⁹⁷⁾; Feilitzen H.; Hoppe Seyler ⁽⁹⁸⁾; Kulbel J. A. ⁽⁹⁹⁾; Lange G. En 1889; L'Hôte L. Ollech ⁽¹⁰⁰⁾; Tacke F. ⁽¹⁰¹⁾ en 1890; Krause H.; Sitensky F. 1891; Mammené E; Williams W. R. en 1895; Schmiedeberg O. ⁽¹⁰²⁾; Snyder H. ⁽¹⁰³⁾; Wiley H. W. ⁽¹⁰⁴⁾ en 1897; Classen, Tolf R. ⁽¹⁰⁵⁾, Bertran ⁽¹⁰⁶⁾ en 1898; Aschman ⁽¹⁰⁷⁾, Nannes G., Wheeler H. J. ⁽¹⁰⁸⁾, André G. en 1899.

(95) MUNTZ A. y V. MARCANO, *Sur. les eaux noires des régions équatoriales*. Compt. rend. 107, 908-910, 1888.

(96) POST HAMPUS v., *Resultater af en undersökning utaf gyttja, dy, torf, och mylla, samt deras luftudbeständelar*. (Oefv. af K. Svenska Vet. Akad. i Stockholm förh. 17, 1860; vgl. Referat in Landw. Jahrb. 17, 411, 1888.

(97) HEBERT A., *De la formation de l'ammoniaque dans la terre arable*. (Annales agronomiques, 15, 355-369, 1889).

(98) HOPPE-SEYLER F., *Ueber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften*. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 66-121, 1889.

(99) KULBEL J. A., *Cause de la fertilité des terres*. Bordeaux 1741.

(100) OLLECH, *Ueber den Humus und seine Beziehungen zur Bodenfruchtbarkeit*. Berlin 180.

(101) TACKE F., *Ueber den Stickstoff im Moorboden*. Verh. d. Ges. deutscher Naturf. u. Aerzte 63 (11), 558-560, 1890; Jahresber. über d. Fortsch. d. Agrikulturchem. (N. F.) 13, 132, 1890.

— II. *Ueber die Bestimmung der freien Humussäuren in Moorboden*. Chem. Ztg. 21, 174-175, 1897.

— III. *Ueber Humussäuren*. Landw. Jahrb. 41, 717-754, 1911; vgl. auch II. Söchtiag in Prot. d. 64 Sitzg. d. Zentr. Moor-Komm. 1910, 148.

— IV. *Ueber Humussäuren, Erwiderung auf die Ausführungen Cully's usw.* Landw. Jahrb. 45, 195-265, 1913.

(102) SCHMIEDEBERG O., *Ueber die Elementarformeln einiger Eiweibkörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine*. Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 30, 1-84, 1897.

(103) SNYDER H., *Composition of Humus*. Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 738 bis 744, 1897.

(104) WILEY H. W., *Ueber den Einfluß des Humus auf den Stickstoffgehalt des Hafers*. Landw. Versuchsst. 49, 193-202, 1897.

(105) CLAESSEN C., *Ueber Doplerit*. Chem. Ztg. 22, 523, 1898.

(106) BERTRAND C. E., *Conclusions générales sur les charbons humiques etc.* I-II Compt. rend. 127, 767-769, 822-825, 1898.

(107) ASCHMAN C., und H. FABER, *Zur Bestimmung der Humussubstanz in der Ackererde*. (Chem. Ztg. 23, 61, 1899).

(108) WHEELER H. J., C. L. SARGENT und B. L. HARTWELL, *Amount of Humus in Soils, and the Percentage of Nitrogen in the Humus, as affected by the Application of Air-slaked Lime and other Substances*, Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1032-1037, 1899.

Los agrónomos Lawes y Gilbert, marcan con sus investigaciones la senda por la que luego habría de pasar Pasteur a ofrecer con sus estudios sobre la vida de los microbios y su importancia en los fenómenos agrícolas un nuevo horizonte a las investigaciones sobre el humus.

Schloesing y Muntz 1878, descubriendo el agente vivo de la nitrificación, Winogradsky 1891, estudiando el clostridium parteurianum, Berthelot 1835, descubriendo la fijación del ázoe atmosférico por ciertos microorganismos del suelo y Hellriegel y Wilfarth 1886, la fijación del mismo por las leguminosas, y otros, han contribuido a enriquecer con sus importantes conquistas los conocimientos que se tenían acerca de estos problemas.

En el primer cuarto de nuestro siglo los investigadores sobre la materia húmica han aumentado y en el orden cronológico de su aparición tenemos:

En 1900, Immenderff H., Welche Rolle, Emery (109), Reinitzer F. (110), Rimbach C. (111).

En 1901, Haitsema C., Bieler K., Hart E., Kobert R., Montanari C., (112), Rideal S. (113), Robinson C. S., Wesenberg-Lund.

En 1902, Doyareneo (114), Frank F., Wachs, Koning C. J., Mitscherlich E. A., Nikitinsky J. (115); Samuely F., Westerman T., Wollny E. (116).

En 1903, Istscherokow (117); Costling M., Rindl I.

(109) EMERY, A. L., *Soil Humus. Some Sources of Error in Analytical Methods*, Journ. Amer. Chem. Soc., 22, 285-297, 1900.

(110) REINITZER F., *Ueber die Eignung der Huminsubstanzen zur Ernährung von Pflanzen*, (Bot. Ztg. 58, 59-73, 1900.

(111) RIMBACH C., *Estimation and Composition of Humus and its Nitrification*, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 695-703, 1900.

(112) MONTANARI C., *Sulla materia bruno-nera ottenuta per azione del cloruro di zinco sull'anilide acetica*, Gazz. Chim. ital. (II) 31, 479-496, 1901; vgl. auch Staz. speriment. agrar. ital. 37, 815, 1904.

(113) RIDEAL S., *Humus and the so-called irreducible residue in bacterial treatment, of Sewage*, Chem. News, 81, 149-151, 1901.

(114) DOJARENEO A., *Der Stickstoff des humus*, Landw. Versuchsst. 56, 311 bis 320, 1902.

(115) NIKITINSKY J., *Ueber die Zersetzung der Huminsäure durch physikalisch-chemische Agentien und durch Mikroorganismen*, Jahrb. f. Wiss. Bot. 37, 365-420, 1902.

(116) WOLLNY E., *Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen*, Heidelberg, 1897, französische Ausgabe, Paris 1902.

(117) ISTSCHEROKOW W., *Die Bestimmung des Humusgehaltes des Bodens auf analytischen Wege mittelst Chamäleon*, Journ. f. experim. Landw. 5, 55-66, 1903.

En 1904, Aso, Cameron, Fruh G., Lipmann E. O., Malkomesius Ph., ⁽¹¹⁸⁾.

En 1905, Gans R., Kerr W. A., Lefevre J., Mayer A., ⁽¹¹⁹⁾.

En 1906, Fickendey E. ⁽¹²⁰⁾, Daalen ⁽¹²¹⁾, Blanck, Michelet E. ⁽¹²²⁾, Schreiner O., Suzuki S. ⁽¹²³⁾, Warbold H.

En 1907, Berch, Coops ⁽¹²⁴⁾, Keppeler G., Spangenberg A., Roberstson R. A., Schade H., Schermbeck A. J. ⁽¹²⁵⁾, Wernicke, Zailer V.

En 1908, Aschan ⁽¹²⁶⁾, Alway, Boudouard O. ⁽¹²⁷⁾, Erdmann, Euler ⁽¹²⁸⁾, Miklauz R. ⁽¹²⁹⁾, Potonié H. ⁽¹³⁰⁾, Roger L. ⁽¹³¹⁾, Süchting H. ⁽¹³²⁾.

(118) MALKOMESIUS PH., und R. ALBERT, *Studien über Humussäuren*. Journ. f. prakt. Chem. 178, 509-515, 1904.

(119) MAYER AD., *Agrikulturchemie II. Die Bodenkunde*. Heidelberg, 1. Aufl. 1871; 6 Aufl. 1905.

(120) FICKENDEY E., *Notiz über Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonböden*. Journ. f. Landw. 54, 343-350, 1906.

(121) DAALEN K. v., *Die Bestimmung von Humussäuren im Boden nach der Methode von Dr. Tacke*. Chem. Weekbl. 3, 611-620, 1906.

(122) MICHELET E. und J. SEBELIEN, *Einige Analysen natürlicher Humuskörper*. Chem. Ztg. 30, 356-358, 1906.

(123) SUZUKI S., *Studies on Humus Formation I-III*. Bull. of the Coll. of agriculture Tokyo 7, 95-101, 419-425, 513-531, 1906-07.

(124) COOPS G. H., *Die Bestimmung von Humussäuren im Boden* Chem. Weekbl. 4, 315-322, 1907.

(125) SCHERMBECK A. J. VAN, *Ueber Humussäuren*. Journ. f. prakt. Chem. 183, 517-525, 1907.

(126) ASCHAN O., *Humusämnen i de nordiska inlandsvattnen och deras betydelse särskildt vid sjömalterns duning*. Bidr. t. Kännedom af Finlands natur och folk 66, 1-177, Helsingfors 1908.

(127) BOUDOUARD O., *Sur les matières humiques des charbons*. Compt. rend. 147, 586-588, 1908.

(128) EULER H. V., *Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie I-II*. Braunschweig 1908.

(129) MIKLAUZ R., *Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen*. Zeitschr. f. Moorkultur u. Torfverwertung 6, 285-327, 1908.

(130) POTONIÉ H., *Eine Klassifikation der Kaustobiolithe*. Sitzungsber. d. preub. Akad. d. Wiss. 1908, 154-165.

(131) ROGER L. y VULQUIN, *Contribution a l'étude des matières humiques de l'ouate de tourbe*. Compt. rend. 147, 1404-1406, 1908.

(132) SUCHTING, *Kritische Studien über die Humussäuren I. Eine verbesserte Methode. Zur Bestimmung des Sauregehaltes von Boden*. Landw. Versuchsst. 70, 13-52, 1909.

— II. *Kritische Betrachtungen über Humussäuren, Humus und Humusböden Erwiderung usw.* Fühling's landw. Ztg. 61, 465, 810, 1912.

En 1909, Aburt H., Cristensen H. R., Donath, ⁽¹³³⁾, Sorauer F., Stremme H ⁽¹³⁴⁾.

En 1910, Hudig J. ⁽¹³⁵⁾, Hornberger R. ⁽¹³⁶⁾, Blacher ⁽¹³⁷⁾, Aberson, Konehegg A. ⁽¹³⁸⁾, Lohnis F., Moliseh H.

En 1911, Grafe ⁽¹³⁹⁾, Jodidi S. L. ⁽¹⁴⁰⁾, Kayser, Lieske R., Rindell A. ⁽¹⁴¹⁾.

En 1912, Leavitt S., Warrentrap, Maillard L. G., Molliard M. ⁽¹⁴²⁾ Niklas H. ⁽¹⁴³⁾, Oden S. ⁽¹⁴⁴⁾, Ritter G. A., Valniari J., Wiewler A.

En 1913, Boan W., Berguis, Gully Lugnier J., Minsen H. Neubert J. K., Smith O. C. ⁽¹⁴⁵⁾, Vanzetti B. L.

(133) DOONATH ED., *Zur Kenntnis der Humussubstanzen*, Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1191-1192, 1909.

(134) STREMME H., *Die sogenannten Humussäuren*, Zeitschr. f. prakt. Geol. 17, 353-355, 1909.

(135) HUDIG J. HET., *Onderzoek der Humusstoffen*, van Bemmelen Gedenboek S., 308-321 (Helder 1910).

(136) HORNBERGER R., *Ueber die Humussäuren des Bleisandes und des Ortsteins*, Landw. Versuchsst. 73, 221-233, 1910.

(137) BLACHER C., *Zur Frage des Studiums des Humussubstanzen*, Chem. Ztg. 34, 1314-1315, 1910.

(138) KONSCHEGA A., *Ueber das Verhalten des Humins zu Bromlauge*, Zeitschr. f. physiol. Chem. 69, 390-394, 1910.

(139) GRAFE V., *Die Huminsubstanzen*, *Abderhalden's biochem. Handlex* 2, 94-114, 1911.

(140) JODIDI S. L., *Chemical Nature of Organic Nitrogen in the Soil, I und II*, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1226-1241; 1911, 34, 94-99, 1912.

(141) RINDELL A., *Ueber die chemische Natur der Humussäuren*, (Int. Mitt. f. Bodenk. 1, 67-81, 1911).

(142) MOLLIARD M., *L'Humus est-il une source directe de carbone pour les plantes vertes supérieures*, Compt. rend. 154, 291-294, 1912.

(143) NIKLAS H., *Untersuchungen über den Einfluss von Humusstoffen auf die Verwitterung der Silikate*, Int. Mitt. f. Bodenk. 2, 214-244, 1912.

(144) ODEN SVEN., *Kolloidkemiska undersökningar över humusämnen I. Undersökning af Sphagnumtorf*, Arkiv. f. kemi etc. etc. utg. av. K. Svenska Vet. Akad. i Stockholm 4 Nr. 24, 1912.

— II. *Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnum Torfes*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 651-660, 1912.

(145) SMITH O. C., *Vorschlag, zur Modifizierung der offiziellen Methode zur Bestimmung von Humus*, Journ. of Ind. and Engin Chem. 5, 35-37, 1913.

En 1914, Ames, Chardet ⁽¹⁴⁶⁾, Fischer J. Kelly W. P. Russel E. ⁽¹⁴⁷⁾, Wahnschaffe F., Zemplén G. ⁽¹⁴⁸⁾.

En 1915, Hoering F., Aarnio B., Bottomley W. B., Haselhoff ⁽¹⁴⁹⁾, Gortner R. A. ⁽¹⁵⁰⁾, Jones D. T., Potter R. S. ⁽¹⁵¹⁾, Wheeler C.

En 1916, Moeller W. ⁽¹⁵²⁾, Norreguard E. M., Roxas M. L. ⁽¹⁵³⁾.

En 1917, Hauglund, Cunningham M. y Doré, Kappen H., Melin E. y Sven Oden, Naumann E.

En 1918, Gillespie L. J., Marcusson, André G.

En 1919, las investigaciones realizadas, experimentan un marcado adelanto gracias a la sabia colaboración del doctor Sven Oden, quien publica una admirable obra sobre materias húmicas en la que domina la fisico-química. Esta «esencia joven llena de vida y de promesas» como la llamaría el doctor Horacio Damianovich en un trabajo sobre Nernst, ha contribuido con su aporte a la agricultura a dilucidar muchos problemas que parecían irresolubles. En este año son también dignos de mención los trabajos de Larsson G. y Assarsson.

En el 1920, Griffon Du Bellay y Hurdad, Tacke, Fuehs F. Popp M. Eller y Kock, Schneider y Schelemberg.

En 1921, Beckley V. R., Erdmann E., Fischer F. y Scherader H., Sven Oden, Marcusson J., Tropsch H. y Schellenberg A., Bottomley.

En 1922, Colin C. Suchting, H. Romer A., Kuhne M., Jonas.

(146) CHARDET G., *La chimie de la terre végétale*, (Revue gén. de Chim. pure et appl. 17, 137-144, 154-155, 214-218, 1914).

(147) RUSSELL E. J., *Soil conditions, and plant growth*, London Aberdeen 1912;

(148) ZEMPLÉN G., *Die Huminstoffe*, Abderhalden's biochem. Handlex, 8, 20-23 1914.

(149) HASELHOFF E., *Versuche über die Wirkung besonderer Humuspräparate, insbesondere der sogenannten Humuskieselsäure auf das Pflanzenwachstum*, Landw. Jahrb. 47, 345-369, 1915.

(150) GORTNER R. A. y M. BLISH, *On the Origine of the Humin formed by the Acid Hydrolysis of Proteins*, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1630 bis 1636, 1915.

(151) POTTER R. S. y R. S. SNYDER, *Amino-acid Nitrogen of Soil and the Chemical Groups of Amino-acid in the Hydrolysed Soil and their Humic Acid*, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2219-2227, 1915.

(152) MOELLER W., *Humussäure y Gerbsäure, I-III*, Collog. 1916, 330, 356, 385, 452.

(153) ROXAS M. L., *The Reaction between Amino Acids and Carbohydrates as a probable Cause of humin Formation*, Journ. of biological, chemistry 27, 71-93, 1916.

En 1923, Voicu J., Marcusson J., Eller, Piettre M., Gortner R. A., Stemberger P., Pratolongo U., Bumazhnaia A. K., Udluft H., Nemé A. y Kvapil K., Vasseux A., Charrion A.

En 1924, Kauko, Wasseux A., Russell E. J., Chodat F., Aberson J. E., Van Dijk W., Biesalsky, Perger, Gauda A., Koek y Trop.

En 1925, Eller W., Buriam O., Marcusson J., Arnd T., Knieckmann E., Bottini E., Ostwald y Stenar, Tsysen A. C., Balks R., Helby J., y el infatigable y genial sabio de la microbiología del suelo Winodgradsky.

En 1926, Scharader H., Eller, Schoppach, Roscher A. P., Groningen A., Waksman S. A. y Henney F. G.

En 1927, Aghmides E., Marschall C. E. y H. J. Page, Mc Dougall.

Como dijimos al comenzar, la cantidad de investigadores que han abordado el tema, es incalculable y en la actualidad, frente a célebres trabajos que el humus ha motivado y sin pecar de exagerados, podemos repetir con acierto todavía la expresión que este complejo sugirió a Berthelot « El humus es una de las grandes incógnitas de la agricultura ».

Empero, las asperezas que la naturaleza compleja del humus ofrece como profundo enigma van día a día limándose, haciendo cada vez mayores las conquistas logradas en el dominio de la ciencia agrícola.

Es de lamentar que en nuestro país ninguno de nuestros hombres de ciencia se haya dedicado a una labor tan ilena de interés, de valor y de novedad.

CAPITULO II

Definición, origen, formación y división de la substancia húmica

*« El humus es el punto central del cual parte
y al cual vuelve toda producción vegetal ».*

RECLUS.

Deseamos decir aquí dos palabras, acerca de la definición, origen, formación y división de la substancia húmica, las cuales tendrán por objeto introducirnos al estudio del ácido húmico y a la vez aclarar y hacer más visible el error en que se incurre, cuando

corrientemente se expresan como sinónimos los términos humus y ácido húmico.

Definición de la denominación humus.—Según Oden, materias húmicas son aquellas sustancias de color amarillo-pardo hasta pardo negro que se forman por descomposición de la sustancia orgánica, ya sea en la naturaleza por la influencia de los agentes atmosféricos, ya sea en el laboratorio por la acción química especialmente de ácidos o bases. Demuestran una pronunciada tendencia hacia la hidratación y en el caso que no se disuelven en el agua o no son capaces de dispersarse en ella, por lo menos se caracterizan por un hinchamiento marcado en este líquido ⁽¹⁵⁴⁾.

Nosotros, si nos abstraemos del que puede obtenerse por vía sintética, nos atrevemos a proponer esta lacónica definición: Todo organismo transformado por la acción del medio es humus.

Origen y formación del humus.—Se da el nombre de Eremaucasis (ηρεμα) lentamente, (καύσις) combustión, a la transformación que experimenta la materia orgánica. Es ese lento proceso, resultado de fenómenos de orden químico y en particular de orden microbiano el que conduce a la formación del humus.

Los trabajos de Marshall y H. J. Page ⁽¹⁵⁵⁾, Waksman ⁽¹⁵⁶⁾, nos demuestran que la materia húmica tiene su origen en la lignina. Existe un parecido notable entre las propiedades generales de las ligninas y de los ácidos húmicos.

Las sustancias formadas por el tratamiento de los ácidos húmicos y la lignina con anhídrido sulfuroso, sometido a presiones demuestran analogías muy marcadas con los ácidos lignosulfónicos.

Fischer y Scharader ⁽¹⁵⁷⁾ afirman que la formación de sustancias húmicas de la celulosa durante los procesos naturales de degradación no han podido demostrarse.

Piettre, en un trabajo que merece ser consultado ⁽¹⁵⁸⁾, dice que el humus, la turba y el carbón tienen un mismo origen.

(154) SVEN ODEN, *Die Huminsäuren Chemische Physikalische Und Bodenkundliche Forschungen*. Año 1919.

(155) MARSHALL C. E., and H. J. PAGE, *Origin of humic matter*. Nature 119:39 (1927).

(156) WAKSMAN S. A. and FLORENCE G., *Tenney*. Soil. Sci. 22, 123-62 (1926).

(157) FISCHER FRANZ and SCHRAEDER HANS, *Brennstoff*. Chem. 2, 213-219 (1921).

(158) PIETTRE M., *Relations chimiques parmi les matières humiques et le charbon*. Compt. rend. 117, 486-8 1923).

. La humificación rápida de la celulosa es un proceso de reducción causado por la presencia de ciertos microorganismos. El género *Coprinus* es aparentemente el agente específico que provoca la humificación de la paja, acelerándose dicho proceso por el aumento de la temperatura ⁽¹⁵⁹⁾.

André ⁽¹⁶⁰⁾ al estudiar los fenómenos de combustión y de desdoblamiento que afectan al carbono y al hidrógeno, dice que la « humificación es el resultado de la actividad de un gran número de mucoríneas y de microbios que habitan en el suelo ».

La autorizada opinión de Winogradsky ⁽¹⁶¹⁾ asigna a la *cremacausis* un origen microbiano, y a este respecto dice: « Pasemos sobre el proceso de humificación de las sustancias orgánicas que no han avanzado bastante, estando lejos de ser dilucidados del punto de vista químico como del bacteriológico.

« Lleguemos a la combustión lenta de la materia humificada, proceso tan estudiado por los químicos agrónomos, designado por el término *cremacausis* y medida frecuentemente por el desprendimiento de ácido carbónico que tiene lugar en todos los suelos. Proceso sin ninguna duda microbiano, merece más atención de parte de los microbiólogos agrícolas; los agentes que lo cumplen quedan aún totalmente desconocidos.

« Sin embargo, estudiar los « microbios humívoros » que deben estar presentes en todos los suelos, es un problema que tiene su lugar marcado en el programa de estudios de nuestra rama. Además no presenta dificultades serias. Si no ha hecho progreso se lo debe atribuir a ciertos procedimientos y fórmulas, que han dominado demasiado el método o generalmente a su influencia ».

De Rossi G. ⁽¹⁶²⁾ dice que del conjunto de todos los procesos de descomposición microbiana de la materia orgánica, deriva el humus; (acciones microbianas sobre las sustancias nitrogenadas, hidratos de carbono y grasas).

En otra parte, (pág. 1053): « La mayor parte de las sustancias orgánicas contenidas en el suelo y todos los microbios capaces de descomponerlas deben probablemente tomar parte en el proceso de humificación ».

(159) GAUDA A., *Formazione rapida dell'humus*. Atti soc. agrn. ital. 115-125, 1924.

(160) ANDRÉ GUSTAVO, *Química Agrícola*, Barcelona (1918).

(161) WINOGRADSKY M. S., *Annales de l'Institut Pasteur*, v. 39 N° 4 299-354, 1925.

(162) DE ROSSI G., *Microbiologia agraria e tecnica*. Un. Tip. Ed. Tor. 1953, 1929-27.

« Algunos hifomicetos (Cladosp, humificaciens, P. E. Müller, especie mal determinada, Trichod, Koningi, etc.), han sido a veces indicadas como agentes humificadores; pero en realidad si es lícito suponer que a los eumicetos corresponde una función importante y quizás preponderante en la humificación de los residuos vegetales, bien poco se sabe hasta ahora sobre la relativa actividad de las distintas especies. En general cuando se habla de determinadas materias humificables y de especiales microbios humificadores, se tiene en cuenta simplemente una de las manifestaciones del proceso, es decir de aquellas sustancias a las cuales es debida la característica coloración marrón del humus ».

Beijerinck ⁽¹⁶³⁾ dice que los compuestos de la serie aromática predominan en la constitución de la materia negra del humus, como derivados de la lignina, suberina y pentosanas; el *Actinomyces chromogens*, que abunda mucho en los suelos normales y aparece frecuentemente en las placas de aislamiento de gran número de aerobios del suelo, parece según Beijerinck, tener mucha importancia, pues sería el agente de la producción de quinonas partiendo de la albúmina y de las pectonas.

También Emmerling y Abderhalden han señalado un microcoeco chinicus, que transforma el quinato de calcio en ácido protocatéehico, del cual por oxidación espontánea se obtienen productos obscuros. Beijerinck encuentra que *pseudomonas fluorescens* y otros esquisomicetas producen la misma reacción.

El característico olor a tierra, propio del humus, parece depender generalmente de la presencia de actinomicetos o de eumicetos, pero según De Rossi, será debido a diversas causas en los distintos casos. Según Löhnis, se verifica eso, frecuentemente en los cultivos de enriquecimiento de los azotobacter ⁽¹⁶⁴⁾.

La destrucción de las sedas artificiales, por los microorganismos ⁽¹⁶⁵⁾ y la aparición de los compuestos del humus en los géneros descompuestos ⁽¹⁶⁶⁾ demuestra claramente la importancia de estos infinitamente pequeños en el proceso de humificación.

(163) BEIJERINCK, *Centralblatt für Bakteriologie, II Abteil.* T. VI, 1906.

(164) LÖHNIS F., *Handbuch der Landwirtschaftliche. Bakteriologie*, p. 561, 1910.

(165) THAYSEN A. C., y BUNKER H. J., *Estudio sobre la descomposición bacteriológica de la fibra textil.* *Biochem. J.* 19, 1688-94, 1925, en Chemical Abstracts.

(166) TAYSEN A. C., BAKES W. R. y BUNKER H. J., *La presencia de los compuestos del humus en los géneros deteriorados y el comportamiento de su formación en el origen de la turba y el carbón.* *Ibid.* 20, 210-216, 1926, en Chemical Abstracts.

La actividad microbiana, no elimina toda la celulosa de los tejidos vegetales al descomponerse para formar la turba. Dos variedades constituyen los compuestos húmicos provenientes de ella: uno es un cloro derivado semejante al humus natural y otro, un cloro compuesto muy parecido al humus artificial.

Numerosos gérmenes del suelo, aun poco conocidos, que atacan hidratos de carbono superiores (celulosa, pectina) posiblemente no son ajenos a la iniciación del complejo proceso de humificación, continuado luego por otros microorganismos.

Recientemente en un trabajo de investigación publicado por el profesor de microbiología de la facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires, ingeniero S. Soriano, sobre un grupo de gérmenes que atacan cuerpos pécticos, se señala la existencia de una especie, posiblemente nueva que origina un proceso de descomposición de los residuos vegetales en el suelo (167).

Ultimamente ha sido comunicado a la sociedad de biología por los profesores doctor Alfredo Sordelli e ingeniero Santos Soriano (168) un estudio de otro germen de este grupo de microorganismos (*Bacillus felsineus* Carbone) que se comporta en forma semejante.

División de las materias húmicas. — Esas masas amorfas, pardoscuras, de que hemos hablado precedentemente, se forman siempre, cuando los organismos quedan expuestos, durante un cierto tiempo, a la acción del aire y del agua, creciendo con la antigüedad del depósito vegetal el tono oscuro de la coloración del humus formado y obteniéndose así, diferentes grados de humificación.

En depósitos muy antiguos se encuentran materias húmicas, que ni por el tratamiento con ácidos o bases u otros disolventes pueden entrar en solución en forma de sales, ni son capaces de dispersarse en la forma típica coloidal. Solamente después de un tratamiento largo con álcali muy concentrado, tales sustancias se transforman poco a poco en otras solubles en álcali, debido quizás a una saponificación hidrolítica. Estas materias que Sprengel y Berzelius habían llamado carbón de humus y que más tarde fueron caracterizados con los nombres de *humina* y *ulmina*, se distinguen esencialmente del carbón de hulla, por ser capaces de aumentar de

(167) SORIANO S., *Estudio sobre un anaerobio enriador del lino*. Facul. de Agr. y Vet. Trabajo de adscripción a la cátedra de microbiología 1928.

(168) SORDELLI A. y SORIANO S. Trabajo en prensa en revista sociedad de biología, 1928.

volumen en el agua, de « hincharse », de modo que la sustancia seca en ellas no pasa los quince por ciento del peso total.

La segunda clase de sustancias húmicas es soluble al ser tratada con el agua, formando soluciones verdaderas, de color amarillo hasta amarillo-pardo, de fácil difusibilidad. Se hallan en las aguas de pantanos, acompañadas por sustancias húmicas de carácter coloidal. Filtradas por el filtro de porcelana de Chamberlain, denotan soluciones débilmente amarillas hasta amarillo-aureo. Una parte de ellas, que es fácilmente oxidable, se conoce bajo el nombre de *ácido crénico* (krene significa en griego, la fuente); la otra parte, más resistente a la oxidación, fué llamada *ácido apocrénico*.

Sven Oden, propone para estas clases de cuerpos el nombre colectivo de *ácidos fúlvicos* (fulvus en latín significa amarillo).

Una tercera clase de las materias húmicas es soluble en alcohol, al añadir agua al extracto alcohólico de ellas, se obtiene un precipitado de color pardo de chocolate, que se disuelve en los álcalis tomando una coloración pardo intensa. Hoppe-Seyler dió a esta parte del humus el nombre de *ácido himatomelánico*. A veces se halla este ácido en forma de su sal cálcica o de hierro, que son menos solubles en el alcohol; en tal caso es necesario descomponerlas primero mediante el ácido clorhídrico.

Es *ácido húmico*, representa un cuarto componente del humus; es insoluble en agua y alcohol, pero soluble en álcalis.

El posible que el ácido himatomelánico sea un producto de transformación del ácido húmico, porque siempre se halla acompañado de éste; el producto comercial « *acidum huminicum* », de quien hablaremos en otro capítulo, es una mezcla de los dos ácidos.

El ácido húmico libre, es de un color pardo negro con un tono al rojo; sus sales alcalinas son más oscuras aún.

Mientras el ácido himatomelánico y el ácido húmico parecen ser sustancias químicas bien definidas, de una constitución semejante, es probable que las demás materias son mezclas aún no definidas.

Un quinto compuesto ya definido, producto de la degradación del ácido húmico está representado por el *ácido humálico*, descubierto por M. Popp y Oldenburg (189).

Es este un ácido soluble en agua, así como todas las sales que fueron preparadas. El análisis cuantitativo da 43 % de carbono

(189) POPP-OLDEMBURG, *Die Konstitution der Humussäuren*. Brennstoff-Chemie. 1, 53-59, 1920.

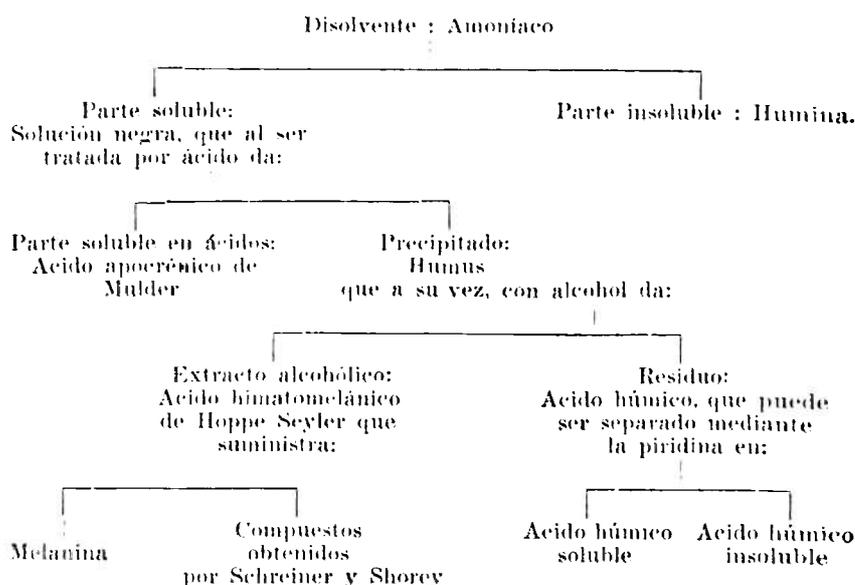
6 % de hidrógeno, 51 % de oxígeno y corresponde a un peso equivalente de 350 aproximadamente. Se manifiesta soluble en los álcalis e insoluble en benzol, éter etílico y de petróleo; reduce la solución de Fehling y el nitrato de plata amoniacal, lo que señala la presencia de la función alcohólica, y nos autoriza a pensar en una analogía de constitución con los azúcares.

Tratado con cloruro férrico y luego hidrato sódico da una coloración rojo sangre, sin producir precipitado, lo que hace suponer una función fenólica.

El permanganato de potasio lo oxida con formación de anhídrido carbónico.

No obstante, el carácter de sustancia simple del ácido humálico de Popp, debe ser puesto en duda según la autorizada opinión de Schellenberg (170), lo cual ha dado lugar a interesantes polémicas (171).

El siguiente esquema nos permite ver los distintos productos que se obtienen al fraccionar las sustancias húmicas (172).



(170) SCHNEIDER y SCHELLENBERG, *Die Konstitution der Humussäuren*, Brennstoff-Chemie, 1, 73, 1920.

(171) POPP, *Bemerkungen zur Mitteilung der Herren Dr. Schneider u. Schellenberg über die Konstitution der Humussäuren* Brennstoff-Chemie, 2, 11, 1921.

(172) BECLEY V. A., *The preparation and fractionation of humic acid*. J. Agr. Sci. 11, 66-68, 1924.

Al dejar soluciones acuosas de los ácidos fúlvicos o soluciones alcohólicas del ácido himatomelánico en reposo durante varios meses, se deposita en pequeña cantidad el ácido húmico en forma purísima, lo que solamente es posible, si las tres substancias son de una constitución química análoga. Esta es la causa por la cual algunos autores les abarcan con el nombre colectivo de *ácidos húmicos*.

Además se hallan en el humus natural siempre, ciertas substancias, originadas en parte por la acción biológica de los microorganismos y por las secreciones de las raíces vegetales, en parte por reacciones esencialmente químicas.

En primer lugar debe citarse aquí, el ácido carbónico, producido por la oxidación de los ácidos húmicos.

Además fueron hallados:

	Sustancias	Autores	
Ácidos	fósforico	H_3PO_4	Einhof, Pontin, Eggerts y otros
	sulfúrico	H_2SO_4	G. Fischer (173)
	fórmico.	CO_2H_2	Mulder, Malaguti, Conrad y Gutzei
	acético.	$C_2H_4O_2$	Einhof, Pontin, Mulder
	propiónico	$C_3H_6O_2$	Mulder
	oxálico.	$C_2H_2O_4$	Schreiner y Shorey
	succínico	$C_4H_6O_4$	„ „ „
	sacárico	$C_6H_{12}O_6$	Shorey
	acrilico.	$C_3H_4O_2$	„
	monoxiesteárico.	$C_{13}H_{26}O_4$	„
	dioxiesteárico.	$C_{13}H_{26}O_4$	„
	agrocérnico.	$C_{21}H_{42}O_3$	„
	lignocérnico	$C_{24}H_{48}O_2$	„
	parafínico.	$C_{24}H_{48}O_2$	„
	málico	$C_4H_6O_5$	Pontin
levulinico.	$C_5H_8O_3$	Conrad y Gutzeit	

(173) FISCHER GUSTAV, *Die Sauren und Kolloide des Humus*. Halle a. C. 1914.

Sustancias nitrogenadas de carácter básico	trimetilamina	C_3H_9N	Sreiner y Shorey	
	creatinina	$C_4H_7N_3O$	" "	
	colina	$C_5H_{13}O_2N$	" "	
	arginina	$C_6H_{14}N_4O_2$	" "	
	lisina	$C_6H_{12}O_2N_2$	" "	
	citosina	$C_4H_5N_3O.H_2O$	" "	
	histidina	$C_6H_9N_3O_2$	" "	
	adenina	$C_5H_5N_7$	" "	
	ac. picolinearblónico .	$C_7H_7NO_2$	" "	
hipoxantina	$C_5H_4N_4O$	" "		
Cuerpos de composición heterogénea	aldehida salicílica . .	$C_7H_6O_2$	" "	
	tritiobenzaldehida . .	$(C_7H_5S)_3$	" "	
	hentriacontano	$C_{31}H_{64}$	" "	
	fitosterina	$C_{26}H_{46}O.H_2O$	" "	
	agrosterina	$C_{26}H_{46}O, H_2O$	" "	
pentosano	$C_5H_8O_4$	" "		

Todas estas sustancias forman un complejo de productos de descomposición de los hidratos de carbono, grasas y sustancias proteicas en sus diferentes grados de disgregación, por acción de los agentes químicos y microbiológicos en presencia de humedad, influencia de temperatura y presencia o ausencia de oxígeno.

La presencia de la nucleína en los vegetales, que por hidrólisis se descompone en ácido nucleínico, derivados pirimidínicos y derivados purínicos etc., hace comprensible que las sustancias citadas como impurezas necesariamente deben hallarse constantemente en el humus.

Es posible que aun se encuentren más, pues la sustancia orgánica al decaer paulatinamente en su proceso de degradación, va presentando aspectos y originando compuestos que aun cuando aproximados en su constitución, presentan una diversidad respecto al compuesto que le antecede o que le sigue, tal como en una difusión de colores, hallamos tantas más variantes de tonalidad, cuantas más divisiones efectuemos y siempre serán unas diversas de las otras.

Pero, esas sustancias nunca las encontramos en el humus obtenido artificialmente, mediante azúcar, almidón, fenoles, etc. Luego no podemos llamarlas partes esenciales del humus.

Alguna de ellas tienen un poder marcadamente tóxico sobre la vegetación: el ácido picolín carbónico (metil piridin carbónico) aunque en pequeñas dosis desempeñe el papel de estimulante, su acción pasa a ser enérgicamente tóxica cuando se ejerce en la proporción de uno a dos diezmilésimas.

Lo mismo acontece con los ácidos dioxiesteáricos y lignocérico que han sido hallados con preferencia en los suelos tenidos como estériles.

Entre este material tóxico de las tierras es menester recordar también: las bases púricas (xantina e hipoxantina) y los derivados pirimídicos a que hemos hecho referencia con anterioridad.

Todos estos tóxicos del suelo contribuyen a labrar su pobreza y son el resultado de toxinas elaboradas por algunos microorganismos o secreciones producidas por las raíces de las mismas plantas y no es raro el caso de que el mismo estiércol adicionado a algunos suelos haya contribuido a dotarlos de toxicidad ⁽¹⁷⁴⁾.

La índole de nuestro trabajo, no nos permite detenernos sobre esta interesante cuestión y terminaremos diciendo, que algunos microorganismos benéficos, ciertos abonos fertilizantes y apropiados antisépticos, representan elementos de gran eficacia para combatir las deficiencias de estos suelos pobres o cansados.

CAPITULO III

Acido húmico — Preparación, impurezas y purificación

Por lo que llevamos dicho, el conocimiento del humus, es útil para poder interpretar los fenómenos a que dá lugar su presencia en el suelo arable, ya que su acción sobre los sistemas de cultivos es bien notoria ⁽¹⁷⁵⁾.

La pradera pampeana de la región N. O. de la provincia de Buenos Aires, cuyo suelo desde hace más o menos cien años incorpora humus, ha transformado completamente su fisonomía. La flo-

(174) ANDRÉ GUSTAVO, obra citada, 1918.

(175) A este respecto nos permitimos aconsejar el interesante trabajo de Warren Walker sobre: *The Relation of Different Systems of Crop Rotation to humus and Associated Plant Food de la Agricultural Experiment Station* de la Universidad de Minnesota (1912), el cual llega a conclusiones, después de diez años de labor, dignas de ser consultadas.

ra que antes era típicamente xerófila, representada por pastos duros como: *Stipa*, *Aristida*, *Oryzopsis*, etc., se ha tornado en una flora mesófila y hasta hidrófica representada por: *Paspalum*, *Bromus uniolides*, *Briza*, etc.

Quizá una de las causas, la que se deja traslucir de inmediato, sea la mayor fijación de agua por el elemento humus, así como la facultad de cederla en mayor cantidad a los vegetales, tal como lo manifiesta Mc. Dugall en el cuadro que transcribimos de su obra *Plant Ecology* (176).

Elemento	Cantidad de agua retenida por %	Porcentaje de agua que no puede ser absorbida por las plantas
Arena	20 á 25 %	2 á 2,5 %
Arcilla	32 " 40 "	8 " 8,5 "
Humus	65 " 70 "	6,5 " 7 "

Pero para que este estudio tenga un valor verdaderamente eficiente debemos conocer íntimamente a ese complejo orgánico, pues tomándolo en su conjunto nos resulta imposible esudriñar e interpretar los miles de fenómenos que se producirán en su complicada estructura, cuando sobre él obran distintos factores, físicos, químicos o biológicos.

Es necesario pues separar las especies químicas del conjunto e ir las estudiando detenidamente a fin de que su estudio constituya una verdadera ayuda en la delicada tarea de devanar la enmarañada madeja del humus.

Preparación del ácido húmico.— Varios son los procedimientos para aislar y purificar el ácido húmico partiendo de distintas sustancias húmicas.

Ultimamente (177) se ha ideado un método operatorio, basado en la electroosmósis. Consiste éste, en dos cilindros porosos de yeso, dispuestos concéntricamente, dentro de los cuales hay dos electrodos de magnetita y a través de ellos circula una corriente de 220 volts.

El ácido húmico se deposita en la pared exterior de la celda interior.

(176) Mc. DOUGALL W. B., *Plant Ecology*, London (1927).

(177) BIESALSKI ERNEST y BERGER WILLY, *Brannkohle* 23, 117-201 (1924).

Nosotros hemos seguido el método que recomienda el distinguido investigador sueco Oden ⁽¹⁷⁸⁾ empleando como material húmico las tierras negras del monte de la Escuela de Agricultura y Ganadería de Santa Catalina de la Universidad Nacional de La Plata.

No mencionaremos aquí ningún método sintético, porque los exponemos al referirnos a la estructura del ácido húmico, pues es oportuno señalar lo mucho que se ha adelantado gracias a la química de la síntesis. No en balde dijo Berthelot que « el dominio en que la síntesis química ejerce su potencia creadora, es más grande que el de la naturaleza actualmente realizado ».

Tomamos la muestra con la que deseamos operar, que es conveniente se halle siempre en estado fresco y no desecado; en caso de ser rica en cenizas y especialmente en cal, es tratada primero con ácido clorhídrico diluído al 1 %.

Colocamos la substancia sobre un paño de hilo de lino y la tratamos con ácido clorhídrico, lavándola hasta que el líquido filtrado no acuse más presencia de calcáreo. Lavamos luego con agua a fin de que vayan pasando las substancias húmicas.

Si se trata de un depósito de humus con muy poca ceniza puede suspenderse el tratamiento con ácido clorhídrico pues los humatos y sales del ácido himatomelánico, se descomponen.

Con la ayuda del agua pura, amasando la substancia, preparamos una papilla que sometemos a la acción del calor hasta ebullición removiendo el todo constantemente.

La dejamos en ebullición por espacio de media hora, renovando el agua de vez en cuando para evitar que la masa se seque.

En esta forma se consigue que una parte de las substancias coloidales del humus se transformen en coagulados que no se dispersen más.

Luego la papilla obtenida la tratamos con amoníaco cuatro veces normal o con hidrato sódico, ya sea que deseamos un producto desprovisto de nitrógeno o de ácido silícico respectivamente. Revolvemos y la dejamos a una temperatura de 30° a 80° por espacio de 12 horas.

De esta manera conseguimos que el ácido húmico poco soluble se combine con el amoníaco dando lugar a la formación del humato de amonio, pero al mismo tiempo, también entran en solución substancias coloidales ya sea con o sin la ayuda de amoníaco. Entre

(178) ODEN SVEN, obra citada (1919).

estas últimas encontramos sustancias resinosas y el ácido himatomelánico.

Por centrifugación separamos el líquido de la parte no disuelta. Si lo deseamos, tratamos varias veces con amoníaco dicho residuo, al que le podemos extraer nuevamente ácido húmico y recién después de haber repetido de quince a veinte veces esta operación habremos conseguido eliminar las partes solubles en amoníaco.

Todos estos extratos amoniacaes constituyen un líquido de color pardo, casi negro, que se trata con cloruro sódico hasta concentración dos veces normal, dejándolo luego en reposo.

Obtenemos una sustancia en forma de copos, producto de la precipitación de las sustancias coloidales, pero como estos copos tienen casi el mismo peso específico que el líquido se depositan lentamente.

Por este motivo es bueno guardar este líquido en absoluto reposo por espacio de 8 días, para lograr que el coagulado vaya a depositarse en el fondo del recipiente.

El líquido lo separamos por sifonaje y teniendo gran cuidado de no distender los copos depositados.

La solución la centrifugamos.

A veces se concentra en baño de maría, hasta obtener un depósito de cloruro sódico y después se filtra el líquido caliente utilizando un filtro de trompa. En esta forma y durante este tratamiento vemos formarse una película sobre el líquido constituída por varias sustancias coloidales que se depositan en ella, el filtro debe renovarse varias veces, pues debido a estas precipitaciones se tapa con frecuencia.

Una vez que la filtración ha terminado, dejamos enfriar el líquido, agregándole luego ácido clorhídrico hasta obtener una reacción feida acentuada. Dejamos éste en reposo obteniendo un precipitado de un color pardo negruzco, de consistencia mucosa cuya masa está firmada por el ácido húmico y el ácido himatomelánico.

Por centrifugación separamos el líquido amarillo, el cual además de sales inorgánicas en disolución contiene los fulvo ácidos (ácido erénico y apoerénico).

Lavamos varias veces el precipitado con alcohol hirviendo, logrando eliminar en esta forma el ácido himatomelánico, pero no se debe exagerar este tratamiento, pues el ácido húmico libre, aun cuando no es soluble en alcohol, dá en él una suspensión difícilmente sedimentable; generalmente son suficientes de cinco a seis lavajes uti-

lizando cien centímetros cúbicos de alcohol por cada gramo de ácido húmico.

Este ácido húmico, lo disolvemos en hidrato de amonio, con el cual forma una solución de humato de amonio casi desprovista de coloides.

Si observamos esta solución al ultra microscopio, veremos un cono de luz muy débil con algunos pocos submicrones que pueden eliminarse mediante una filtración con un embudo de Chamberlain.

Agregando a la solución de humato de amonio un ácido, obtenemos un depósito de ácido húmico libre, poco soluble, como el ácido silíceo.

La analogía entre los dos ácidos llega hasta tal punto, que en ciertas condiciones el ácido húmico poco soluble puede dar con agua, soles, más o menos estables y que calentando el ácido, dá una modificación que reacciona mucho menos.

Si no se ha eliminado antes el ácido himatomelánico por medio del alcohol, veremos que la mezcla formada por los dos ácidos es más estable con respecto al agua, de lo que podemos deducir fácilmente que el ácido himatomelánico representa una defensa para el ácido húmico.

Impurezas del ácido húmico.— El ácido húmico contiene ciertas impurezas, gran parte de las cuales son sustancias solubles ingresadas en la masa del ácido por adsorción. Otras son sustancias poco solubles que se agregan al ácido bajo el aspecto de pequeñas partículas coloidales.

Si se hubiera purificado el ácido húmico por lavajes sucesivos en álcali y precipitaciones con ácido clorhídrico, puede reducirse la cantidad de partículas solubles que contenga con la ayuda del cloruro sódico. Los iones de cloro no son del todo eliminables, pero pueden ser reducidos a menos de 0,02 por ciento.

Berzelius demostró que el carácter ácido del ácido húmico no es debido a esa pequeña proporción de ácido clorhídrico que contiene.

Para eso, tomó una proporción de ácido húmico lavado y halló la cantidad de soda cáustica necesaria para neutralizarlo. Quemó luego ese humato de sodio obtenido, hallando al analizar las cenizas, una cantidad de cloro, inferior a la que correspondió al ácido clorhídrico con que neutralizó la lejía.

Por el contrario en el humus natural ácido y en el ácido húmico sin purificar, siempre existe una proporción de ácido, cuya pre-

sencia es en parte motivada por los microorganismos del suelo y las secreciones vegetales que efectúan un intercambio, y también por reacciones químicas entre las cuales podemos citar como más importante el ácido carbónico, resultante de la oxidación del ácido húmico; y también el ácido fosfórico, sulfúrico, fórmico, acético, propiónico, málico, levulínico, oxálico, succínico, dihidroesteárico y picolincarbónico.

El ácido húmico conjuntamente con otras materias de constitución química no conocida, provenientes de material vegetal reciente, las sustancias pectínicas de constitución semejantes a los ácidos húmicos pero desprovistos de coloración, y algunos mucilagos vegetales, constituyen otra variedad de impurezas contenidas en el ácido húmico.

También en los humus naturales pueden hallarse sustancias de constitución química conocida tales como: hentriacontano $C_{31}H_{64}$, fitosterol $C_{26}H_{44}O + H_2O$, pentosans, etc.

El ácido húmico contiene un 54 a 60 % de carbono (el análisis de nuestro ácido húmico dió 54.22 % de carbono). El contenido de esas sustancias, en cambio, es de un 40 %, mucho menor que el del ácido húmico.

Podemos nombrar entre las sustancias nitrogenadas: sustancias albuminoideas, la quitina de los micelios de pequeños hongos, la xantina, citosina, histidina, arginina, leucina, isoleucina, etc.

En el proceso de la purificación del ácido húmico y a pesar de la centrifugación con cloruro sódico y ultra filtración que elimina las partículas coloidales, así como por lavajes, las partículas solubles también lo son conjuntamente con los fulvo ácidos o ácidos amarillos, siempre quedan algunas partículas de impurezas que vemos manifestarse en los resultados del análisis cuantitativo del ácido húmico.

Los productos de mayor pureza, según Oden, se obtienen de las turbas y demás suelos con gran riqueza de humus.

Purificación del ácido húmico. — Se provoca la coagulación del ácido húmico, que tomamos en este caso bajo forma de humato de amonio, con la ayuda del ácido clorhídrico, produciéndose la formación de grandes copos.

Lavamos el ácido, primero con agua que contenga ácido clorhídrico a objeto de eliminar todas las sales y luego con la centrifuga separamos el ácido húmico.

Para eliminar el ácido clorhídrico, lavamos cuidadosamente con agua, centrifugamos después. Con la disminución del ácido clorhídrico, el ácido húmico se transforma en una solución coloidal, pero la mayor parte del ácido húmico puede ser separado si se somete la solución a la acción de la centrífuga por largo tiempo.

En esta forma se pierde siempre un poco de material, pues no todas las partículas logran ser depositadas.

La proporción de agua para lavar un gramo de ácido húmico es de 200 centímetros cúbicos.

Purificación del ácido húmico por lavajes sucesivos. — El ácido húmico podemos purificarlo también por medio de lavajes sucesivos, llegando a un límite de conductibilidad que oscila en un 7×10^{-6} comparativamente a la conductibilidad eléctrica del agua que es de $0,20 \times 10^{-5}$.

Este ácido húmico, es pues, algo soluble, pero en su solución se advierten restos de una sedimentación lenta.

Las siguientes proporciones nos muestran más claramente la afirmación anterior.

	Conductibilidad eléctrica en ohmios	Observaciones
Después del primer lavaje	$276,2 \times 10^{-5}$	Agua de lavaje libre de ácido húmico.
» » 2° »	$17,4 \times \text{»}$	
» » 3° »	$2,08 \times \text{»}$	Agua del lavaje con pequeñas cantidades de ácido húmico.
» » 4° »	$1,05 \times \text{»}$	El ácido húmico se suspende bastante abundante en el agua.
» » 5° »	$0,99 \times \text{»}$	
» » 6° »	$0,85 \times \text{»}$	El ácido húmico se sedimenta solamente después de una centrifugación continuada.
» » 7° »	$0,87 \times \text{»}$	
La conductibilidad eléctrica del agua es . . .	$0,20 \times \text{»}$	

CAPITULO IV

El peso equivalente del ácido húmico

Su valoración por el método potenciométrico, método de la conductibilidad eléctrica y método basado en el análisis de las sales poco solubles.— Las soluciones de ácido húmico en álcalis, ofrecen una coloración amarillenta y pardo amarillenta desde que éste se halla ya en la proporción de 1 en 100.000 y 1 en 10.000; y en el caso de que la concentración sea mayor se torna pardo obscura o negra, intraspente; luego el análisis volumétrico a base de indicadores no puede servirnos, dada la dificultad de hallar el momento de la neutralización.

El método potenciométrico.— Chodat ⁽¹⁷⁹⁾ demuestra claramente que las condiciones que permiten a una planta desarrollarse, pueden ser consideradas como una consecuencia de dicho valor Ph, que es idéntico al valor negativo del log. de Brigg de la concentración del ión hidrógeno (medida en gramos en un litro).

Así, por ejemplo al decir, la planta *Eupteris Aquilina* tiene una amplitud de Ph, igual a 5,5 a 7,6, quiere decir que tal planta no puede encontrarse en ningún terreno cuya reacción no esté comprendida en el intervalo de esos valores.

Como se ve, tenemos razones para creer que el método potenciométrico está llamado a resolver muchos problemas de carácter agro-nómico ⁽¹⁸⁰⁾.

Esta circunstancia nos induce a derivar el valor Ph en el presente trabajo antes de aplicarlo a la determinación del peso equivalente del ácido húmico, para lo cual nos hemos valido de las autorizadas opiniones de Michaelis ⁽¹⁸¹⁾ y Sven Oden ⁽¹⁸²⁾.

(179) CHODAT FERNAND. *La concentration en ions. Hydropène du sol et son importance pour la constitution des formations végétales.* Geneve, 1924.

(180) Actualmente nos ocupamos con el Ing. S. Soriano sobre la relación de las enfermedades criptogámicas y la concentración del ión hidrógeno, cuyos resultados daremos a conocer en breve.

(181) MICHAELIS LEONOR. *Manuel de technique de physico Chimie Masson et Cie.*, Paris 1923.

(182) ODEN SVEN, obra citada (1919).

De modo que podremos obtener la fuerza electromotriz al formar la cadena compuesta de los electrodos.

$$E = \pi - \pi_1 = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{P}{p} - 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{P}{p_0}$$

Sacando factor común:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \left(\log \frac{P}{p} - \log \frac{P}{p_0} \right)$$

o lo que es igual:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{\frac{P}{p}}{\frac{P}{p_0}}$$

o también:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{P}{p} \cdot \frac{p_0}{P}$$

de donde:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{p_0}{p} \text{ voltios}$$

Siendo la presión osmótica de una solución diluida proporcional a su concentración, podemos reemplazar el cociente de las concentraciones por el cociente de las presiones osmóticas y obtendremos:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{C_0}{C} \text{ voltios}$$

Representando C , la concentración de iones de hidrógeno de la solución conocida y C_0 , la del electrodo normal.

Siendo la elección del electrodo normal, arbitraria, tomaremos un electrodo cuya concentración en iones de hidrógeno sea igual a uno, lo que equivale a un gramo de iones de hidrógeno en un litro, es decir normal en iones de hidrógeno.

Resulta pues, que C_0 es igual a uno, de donde:

$$E = 0,0001983 \cdot T \cdot \log \frac{1}{C} \text{ voltios}$$

Pero :

$$\log \frac{1}{C} = \log 1 - \log C = 0 - \log C$$

Luego :

$$\log \frac{1}{C} = - \log C$$

De modo que :

$$E = 0,0001983 . T . (-\log . C)$$

De donde :

$$E = 0,0001983, T \log . C \text{ voltios}$$

Para determinar la concentración C , de los iones de hidrógeno de una solución desconocida, se mide la diferencia de potencial E , con respecto al electrodo normal de hidrógeno en una cadena de concentración y tendremos :

$$\log C = - \frac{E}{0,0001983 . T .}$$

Y por lo tanto :

$$- \log C = \frac{E}{0,0001983 . T .}$$

El valor, $-\log C$, es lo que se llama PH .

Si en lugar de emplear el electrodo normal de hidrógeno empleáramos el electrodo de Calomel saturado, la diferencia de potencial entre ambos es a 16° 0,2517 volt ⁽¹⁸³⁾ modificándose la ecuación así :

$$PH . = \frac{E - 0,2517}{1,983 . 10^{-4} (273^\circ + 16^\circ)} = \frac{E - 0,2517}{1,983 . 283 . 10^{-4}}$$

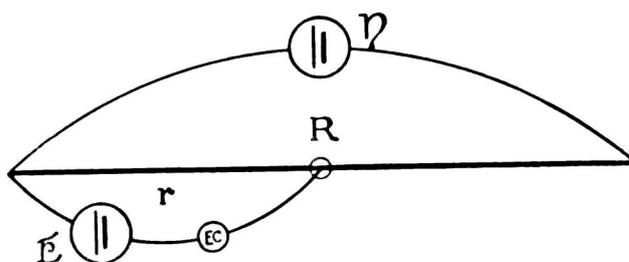
Operando se tiene :

$$PH . = \frac{E - 0,2517}{573,1 . 10^{-4}} \quad [1]$$

Por consiguiente, si se desea calcular el PH por medio de esta ecuación, sólo falta determinar la fuerza electromotriz del elemento por medio de los métodos ya conocidos y luego aplicar la ecuación precedente.

(183) MICHAELIS LEONOR. Obra citada. Paris 1923.

Con los dos electrodos mencionados formamos un elemento de pila cuya fuerza electrootriz se puede determinar por el método de oposición.



El esquema nos muestra el dispositivo de un circuito de compensación.

Cuando no hay pasaje de corriente, acusado por el electrómetro capilar de Lipman, las fuerzas electromotrices de las pilas están entre sí como la resistencia opuesta de donde podemos formular la siguiente relación:

$$\frac{N}{R} = \frac{E}{r}$$

En donde:

N representa la fuerza electromotriz de la pila de Weston, cuya fuerza constante es de 1,0186 volts.

R y r representan las resistencias.

E Indica la fuerza electromotriz a determinar.

EC es un electrómetro capilar de Lipman.

Despejando E en la igualdad precedente tendremos:

$$E = \frac{N r}{R}$$

Reemplazando E por su valor en la ecuación [1] tendremos el PH deseado.

El contenido en iones de hidrógeno, en una solución no se halla nunca tan bien medido como cuando se emplea el electrodo de platino hidrógeno por ser éste de mucha sensibilidad, debido a que su potencial respecto al líquido está en función de su contenido en hidrógeno iones.

Recientemente Giribaldo (184) en actas y trabajos del segundo congreso de química, propone modificar la notación de Sorensen del PH que hemos expuesto.

No cabe duda, que la notación propuesta es más racional, pues orilla bastante bien los inconvenientes de la de Sorensen y nos permite deducir a primera vista, si el líquido es ácido, alcalino o neutro.

« La verdadera reacción actual de una solución queda expresada por la relación entre la concentración de los hidrogeniones actuales y la de los hidroxiliones actuales.

Esta relación nos indica en efecto:

- 1º Que cuando es igual a la unidad la reacción es neutra;
- 2º Que cuando es mayor que la unidad la reacción es ácida;
- 3º Que cuando es menor que la unidad, la reacción es alcalina.

$$\frac{(H^+)}{(OH^-)} = 1 \text{ neutralidad; } \frac{(H^+)}{(OH^-)} > 1 = \text{acidéz;}$$

$$\frac{(H^+)}{(OH^-)} < 1 = \text{alcalinidad.}$$

Se podrían expresar estas relaciones por los valores numéricos de los respectivos cocientes; pero ello obligaría a emplear números con muchas cifras, muy incómodos de manejar. Es preferible expresarlas mediante los logaritmos de los valores numéricos, con lo que se evita, como en la notación de Sørensen, el engorro de los números con muchas cifras.

La relación logarítmica precitada se puede representar abreviadamente, por el símbolo siguiente:

$$l_{H,OH},$$

que significa « logaritmo de la relación $(H^+)/(OH^-)$ » y que es tan sencillo y fácil de escribir como el símbolo PH.

Esta relación se obtiene fácilmente partiendo de los valores de la concentración de los hidrogeniones y del valor de la constante de disociación del agua K_w , correspondiente a la temperatura a

(184) GIRIBALDO DOMINGO. *Expresión de la reacción actual de las soluciones. La notación de Sorensen y sus desventajas. Nueva notación racional.* Actas y trabajos del 2º congr. de química (1º Sudamericano). Buenos Aires, Vol. II, pág. 200 y sigs., 1924.

que haya sido hecha la determinación de la concentración de los hidrogeniones. Se tiene, en efecto:

$$l_{\text{H}^+\text{OH}^-} = \log \frac{(\text{H}^+)}{(\text{OH}^-)} = \log (\text{H}^+) - \log (\text{OH}^-).$$

Pero:

$$(\text{H}^+) \times (\text{OH}^-) = K_w; \log (\text{H}^+) + \log (\text{OH}^-) = \log K_w$$

Luego:

$$\log (\text{OH}^-) = \log K_w - \log (\text{H}^+)$$

De donde reemplazando:

$$\begin{aligned} l_{\text{H}^+\text{OH}^-} &= \log (\text{H}^+) - \log K_w - \log (\text{H}^+) \\ &= \log (\text{H}^+) - \log K_w + \log (\text{H}^+) \\ &= 2 \log (\text{H}^+) - \log K_w \end{aligned}$$

Resulta pues, que partiendo del valor de la concentración de los hidrogeniones se puede calcular rápida y fácilmente, sin necesidad de pasar por el valor de la concentración de los hidroxiliones, el valor de la relación $l_{\text{H}^+\text{OH}^-}$ que expresa la verdadera reacción actual de una solución mediante la fórmula siguiente:

$$\log l_{\text{H}^+\text{OH}^-} = 2 \log (\text{H}^+) - \log K_w$$

El valor $l_{\text{H}^+\text{OH}^-}$ podrá ser positivo, nulo o negativo. Los valores positivos son característicos de la acidez; los negativos, de la alcalinidad, y el valor nulo es característico de la neutralidad.

$$\begin{aligned} l_{\text{H}^+\text{OH}^-} &= + \text{ (acidez);} & l_{\text{H}^+\text{OH}^-} &= 0 \text{ (neutralidad)} \\ & & l_{\text{H}^+\text{OH}^-} &= - \text{ (alcalinidad).} \end{aligned}$$

El signo de la relación indica, pues, con toda claridad, si se trata de una solución ácida, neutra o alcalina. A más, los valores absolutos de $l_{\text{H}^+\text{OH}^-}$, son directamente proporcionales a la intensidad o fuerza de la acidez y de alcalinidad. Estos valores dan pues, la medida directa de la fuerza de las soluciones ácidas y básicas ».

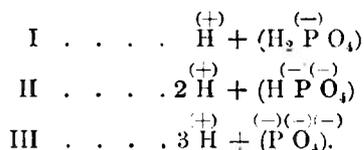
Aplicación del método potenciométrico para la determinación del peso equivalente (185).— Una suspensión de ácido húmico ofrece una determinada parte soluble que se ioniza dando reacción ácida.

Si se añade un álcali, los iones de hidrógeno con los del oxidrilo existentes, provocan la formación de agua, y una parte del ácido húmico entra en solución como humato-ion, hasta el momento en que los iones oxidrilos que la solución contiene se consuman.

La reacción ácida persistirá, mientras la cantidad de álcali añadido, no haya concluído de neutralizar la solución; en cuyo momento recién se manifestará alcalina.

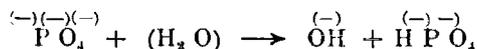
Nos encontramos ante una hidrólisis; análoga al conocido ejemplo del ácido fosfórico.

Este ácido tiene tres disociaciones:

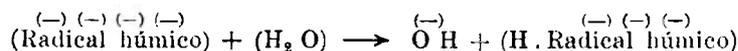


La tercera de estas disociaciones es poco estable.

De modo que:



Aplicado al ácido húmico:



La cantidad de oxidrilos-iones crece proporcionalmente con el agregado de lejía.

Una suspensión de ácido húmico conteniendo 0,04 gr de sustancia orgánica fué tratada con hidrato sódico exento de anhídrido carbónico, cuyo título era N/100 y después de cada agregado de álcali fué determinado el contenido en iones de hidrógeno, aplicando la fórmula conocida. Para llegar a la zona hidrolítica de Sven Oden, hemos necesitado agregar 12,5 cm³.

(185) Debo a la deferencia de la Doctora Rosa Ravinovich, las facilidades halladas en el Instituto Modelo de Clínica Médica para la realización de las experiencias potenciométricas citadas en este capítulo.

De modo que calcularíamos el peso equivalente del ácido húmico del siguiente modo (un centímetro cúbico de la lejía usada es igual a 0,0004 y como se utilizaron 12,5 cm³ de esta lejía tendremos 0,005 gramos de Na OH).

$$\frac{0,04 \text{ grs. de ac. húmico}}{0,005 \text{ grs. de Na OH.}} = \frac{x}{40}$$

De donde:

$$x = \frac{0,04 \times 40}{0,005} = 320$$

Luego al ácido húmico corresponde un peso equivalente de 320.

Método de Kohlrausch para la titulación ⁽¹⁸⁶⁾ — *Por la medida de la conductibilidad eléctrica.* — El momento en que desaparecen los iones oxidrilos en una lejía a la que se agrega ácido húmico, se puede comprobar también mediante la conductibilidad eléctrica.

A 100 centímetros cúbicos de una lejía de hidrato sódico de una normalidad de 0,00004 y desprovista de anhídrido carbónico agregamos poco a poco 0,001 gramos de substancia orgánica seca por centímetro cúbico, midiendo cada vez la conductibilidad eléctrica.

Hay formación de sales y los humatos iones que caminan lentamente van a reemplazar a los iones oxidrílicos, que lo hacen ligero, disminuyendo por lo tanto la conductibilidad eléctrica.

Neutralizada la lejía han desaparecido en el líquido los iones oxidrílicos y en su lugar se han formado los humatos iones, por lo tanto resulta ahora una constancia en la conductibilidad equivalente que no es alterada si se agrega un exceso de ácido húmico libre, puesto que éste es perfectamente insoluble; sin embargo como el agua de suspensión que se agrega una vez obtenida la neutralización, contribuye a diluir la solución del humato de sodio, produce así, nuevamente un aumento de conductibilidad eléctrica.

El punto en que la conductibilidad eléctrica equivalente es el menor corresponde pues a la neutralización.

(186) Todos los datos sobre conductibilidad eléctrica fueron realizados en el laboratorio de físico-química de la facultad de Ciencias Exactas y acuso mi reconocimiento al jefe del mismo Dr. Bontempi, quien me facilitó lo indispensable para llevar a término dichas determinaciones.

Na OH	Cm. cúb. de la suspen. agregada	Vol. total del liq. agregado	Conductibilidad eléctrica
100	10	110	0,000013415
>	20	120	0,000009308
>	30	130	0,000008557
>	30,5	130,5	0,000008002
>	31	131	0,000007854
>	31,5	131,5	0,000008020
>	32	132	0,000008902
>	34	134	0,000009050
>	36	136	0,000009905

Como se observa en la tabla precedente son necesarios 31 centímetros cúbicos de la suspensión del ácido húmico para neutralizar cien centímetros cúbicos de hidrato sódico N/100.

Un centímetro cúbico de la lejía usada es igual a 0,00004 grs de hidrato sódico y como habíamos partido de 100 cm³ de la lejía, ésta contenía 0,004 grs de hidrato sódico.

Utilizamos 31 cm³ de la suspensión del ác. húmico que contenía por centímetro cúbico 0,001 grs de substancia seca, luego: 31 cm³ equivalen a 0,031 grs de ácido húmico.

Ahora :

$$\frac{0,004 \text{ grs de Na OH}}{0,031 \text{ grs de ác. h.}} = \frac{40}{x}$$

De donde:

$$x = \frac{0,031 \times 40}{0,004} = 310$$

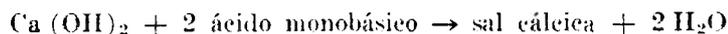
Luego al ácido húmico corresponde un peso equivalente de 310.

Método basado en el análisis de las sales poco solubles para determinar el peso equivalente del ácido húmico. — Si a una solución neutra de humato alcalino se le añaden sales que contengan los cationes: Ca, Ni, Mn, Pb, se obtienen humatos de poca solubilidad y que precipitan como substancia mucosa.

Si quisiéramos ahora determinar el peso equivalente, obtendremos datos poco seguros desde que, tampoco existe la seguridad de que la reacción de dichas sales sea neutra.

Sprengel (187) fué uno de los primeros que llevó a cabo análisis para investigar la composición de algunas sales.

Para el humato de calcio obtuvo: 92,6 grs de ácido húmico por 7,4 grs de óxido de calcio con cuyos datos podemos deducir el siguiente peso equivalente para el ácido que nos ocupa:



Necesitamos transformar el dato en CaO, en el valor respectivo en Ca(OH)₂.

$$\begin{aligned} &7,4 \text{ de CaO} : X \text{ de Ca(OH)}_2 \\ &:: \text{ peso mol. de CaO} : \text{ p. mol. de Ca(OH)}_2 \end{aligned}$$

$$x = \frac{7,4 \times 74}{56} = 9,79 \text{ grs. de Ca(OH)}_2$$

9,79 grs de Ca(OH)₂: 92,6 grs de ác. húm. :: peso equiv. del Ca(OH) 37: peso equivalente del ác. húmico X.

De donde:

$$x = \frac{92,6 \times 37}{9,79} = 350$$

Obtenemos un valor de 350 para el peso equivalente del ácido húmico.

Sven Oden (188), en experiencias que realizó sobre una sal cálcica bien lavada, obtuvo como resultado de sus análisis un valor de 345.

Ehrenberg y Bahr (189), repiten las experiencias de Oden en forma más rigurosa.

Tomaron una solución de la sal de sodio, de reacción neutra de una mezcla de ácido húmico y ácido himatomelánico. La precipitaron con cloruro de calcio, obteniendo el humato de calcio.

Lavaron este humato dentro de una bolsa de colodio a fin de evitar que las sustancias coloidales pasaran.

Siendo la sal cálcica del ácido himatomelánico, mucho más soluble y susceptible de descomponerse por hidrólisis, obtuvieron la

(187) SPRENGEL C., *Ueber Pflanzenhumus, Humussäure und humussäure Salze*. (Kasner's Arch. f. d. ges. Naturl. 8, 145-220, Nurnberg 1826.

(188) ODEN SVEN, obra citada.

(189) EHRENBURG C. G., *Vorläufige Mitteilungen über wirkliche Vorkommen fossiler Infusionen und ihre grobe Verbreitung*. (pogg. Ann. d. Phys. (2) 8-114, 213-227, 1836.

eliminación del humato melan-anión y los iones correspondientes de calcio, quedando una substancia enriquecida en humato de calcio.

0.1743 grs de subst. empleada dió 0,0152 grs de óxido de calcio

$$\text{CaO} : \text{Ca} :: 0,0152 : X$$

De donde:

$$x = \frac{40 \times 0,0152}{56} = 0,0104 \text{ grs.}$$

Corresponden en este caso 0,0104 grs de calcio.

Si se le resta a la substancia empleada esta cantidad quedarán 0,1639 grs correspondiente al ácido húmico.

Realizando el cálculo:

$$0,0104 : 0,1639 :: \frac{\text{Ca}}{2} : \text{ácido monobásico}$$

De donde:

$$0,0104 : 0,1639 :: 20 = x$$

Resulta:

$$x = \frac{0,1639 \times 20}{0,0104} = 315$$

Se obtiene para el ácido húmico un peso equivalente de 315.

Los mismos investigadores en otra prueba obtuvieron un valor en calcio mucho menor y por consiguiente un peso equivalente en ácido húmico bastante próximo al obtenido por Oden.

Determinaciones muy exactas son las debidas a Assarsson.

Emplea los cloruros de calcio y bario, para precipitar una solución neutra de humato de sodio. Lava por centrifugación hasta observar la dispersión de los precipitados.

Como los investigadores anteriores, lavó los humatos por espacio de tres a cuatro semanas en bolsa de colodio. Sacados a 110° el análisis de tres pruebas arrojó los siguientes datos:

- 1º Peso equiv. 332;
- 2º Peso equiv. 320;
- 3º Peso equiv. 330.

(Concluirá)